

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Roberta Sibul

HAPNIKU REDUTSEERUMINE LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD RAUDA VÕI VÄÄVLIT SISALDAVATEL GRAFEENIPÕHISTEL MATERJALIDEL

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: dots Kaido Tammeveski

Elo Kibena-Pöldsepp, PhD

Tartu 2020

Infoleht

Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud rauda või väävli sisaldavatel grafeenipõhistel materjalidel

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku redutseerumist rauda ja lämmastikku sisaldavatel süsinikmaterjalidel aluselises ja happelises keskkonnas ning väävli ja lämmastikku sisaldavatel materjalidel aluselises keskkonnas. Katalüsaatormaterjalide omaduste iseloomustamiseks kasutati järgnevaid füüsikalisi meetodeid: skaneeriv elektronmikroskoopia, induktiivsidesunud plasma massispektromeetria, röntgenfotoelektronspektroskoopia, N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs, röntgendifraktsioonanalüüs, Ramani ja ⁵⁷Fe Mössbaueri spektroskoopia. Elektrokeemiliste omaduste iseloomustamiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit ning viidi läbi katsed prooton- ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides. Tulemustest selgus, et nii raua ja lämmastikuga kui ka väävli ja lämmastikuga dopeerimine tõstab süsinikmaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust.

Märksõnad: elektrokatalüüs, hapniku redutseerumine, grafeen, kütuseelement, mitte-väärismetallkatalüsaator

CERCS klassifikatsioon: P401 Elektrokeemia

Oxygen reduction on nitrogen doped and iron or sulphur-containing graphene-based materials

In this master's thesis oxygen reduction was studied on Fe-N doped carbon materials in alkaline and acidic conditions and S,N-doped carbon materials in alkaline conditions. To characterize these materials following physical methods were used: scanning electron microscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, N₂ adsorption/desorption analysis, X-ray diffraction analysis, Raman and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. To characterize electrochemical properties of these materials the rotating disc electrode method and fuel cell tests with proton and anion exchange membrane were carried out. The results showed that doping carbon materials with both iron and nitrogen or sulphur and nitrogen increases the electrocatalytic activity compared to the undoped materials.

Keywords: electrocatalysis, oxygen reduction, graphene, fuel cell, non-precious metal catalyst

CERCS classification: P401 Electrochemistry

Sisukord

Lühendite loetelu	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1 Vesinikuenergeetika	6
1.2 Süsinikmaterjalid	7
1.3 Süsinikmaterjalide dopeerimine	9
1.4 Hapniku redutseerumine mitte-väärismetallkatalüsaatoritel	9
1.4.1 Metallivabad katalüsaatormaterjalid	10
1.4.2 Siirdemetallidega dopeeritud süsinikmaterjalid	10
2. Eksperimentaalne osa	12
2.1 Raua ja lämmastikuga dopeeritud materjalide süntees	12
2.2 Väävli ja lämmastikuga dopeeritud materjalide süntees	12
2.3 Füüsikalised uuringud	12
2.4 Elektrokeemilised mõõtmised	13
2.5 Kütuseelemendi testid	15
3. Tulemused ja arutelu	16
3.1 Katalüsaatormaterjalide füüsikaliste uuringute tulemused	16
3.1.1 Fe-N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid	16
3.1.2 S,N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid	21
3.2 Katalüsaatormaterjalide elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused	24
3.2.1 Fe-N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid	24
3.2.2 S,N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid	28
3.3 Katalüsaatormaterjalide kütuseelemendi testide tulemused	31
Kokkuvõte	34
Summary	35
Kasutatud kirjandus	36

Lühendite loetelu

AEM	anioonvahetusmembraan (<i>anion-exchange membrane</i>)
GO	grafeenoksiid
HR-SEM	kõrglahutusega skaneeriv elektronmikroskoopia (<i>high-resolution scanning electron microscopy</i>)
ICP-MS	induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
K-L	Koutecky-Levichi võrrand
MOF	metallorgaanilised võrgustikud (<i>metal organic frameworks</i>)
OCV	avatud vooluringi pinge (<i>open circuit voltage</i>)
PEM	prootonvahetusmembraan (<i>polymer-exchange membrane</i>)
PVP	polüvinüülpürrolidoon
RDE	pöörleva ketaselektroodi meetod (<i>rotating disc electrode</i>)
RHE	pöörduv vesinikelektrood (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
SCE	küllastatud kalomelelektrood (<i>saturated calomel electrode</i>)
TCA	tritotsüaanuurhape (<i>trithiocyanuric acid</i>)
TSC	tioseмикarbaasid (<i>thiosemicarbazide</i>)
XPS	röntgenfotoelektronspektroskoopia (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	röntgendifraktsioon (<i>X-ray diffraction</i>)

Sissejuhatus

Rahvaarvu suurenemine toob endaga kaasa ka energiatarbimise kasvu. Selleks, et toodetav energia oleks võimalikult keskkonnasõbralik, proovitakse üha enam välja töötada ja paremaks arendada loodussõbralikemaid energiasaamise viise, mille üks suund on vesinikuenergeetika. Vesinikku saab toota näiteks elektrolüüsi teel, kasutades selle tootmiseks ülejäägina tekkivat tuulest ja päikesest saadavat elektrienergiat. Vesinikku saab hoiustada ning seda vajaduse tekkimisel uuesti kasutada kütuseelementides elektrienergia saamiseks.

Kütuseelemendi katoodil toimub hapniku redutseerumisreaktsioon, kuid selle aeglase kineetika tõttu on vaja kasutada katalüsaatormaterjali. Tänapäeval on kasutusel peamiselt platinast või selle sulamitest valmistatud katalüsaatorid, kuid plaatina kõrge hinna ja piiratud levimuse tõttu püütakse leida alternatiivseid materjale. Üheks suunaks uute katalüsaatormaterjalide tootmisel on süsinikmaterjalide dopeerimine kasutades selleks erinevaid heteroaatomeid (näiteks lämmastik, väävel, fosfor) ja mitteväärismetalle (näiteks raud ja koobalt).

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on edasi arendada bakalaureusetöös „Hapniku redutseerumine kuulveski meetodil valmistatud lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel“ uuritud N-dopeeritud katalüsaatormaterjale. Sellest tulenevalt viiakse läbi süsinikmaterjalide dopeerimine raua ja lämmastikuga ning väävli ja lämmastikuga. Materjalide iseloomustamiseks rakendatakse erinevaid füüsikalisi-keemilisi meetodeid. Sünteesitud materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel uuritakse pöörleva ketaselektroodi meetodil. Aktiivseima rauda ja lämmastikku sisaldava materjaliga viiakse läbi ka prooton- ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testid, et hinnata selle katalüsaatormaterjali rakendatavust kütuseelemendis.

Selle magistritöö puhul on tähtis märkida, et materjalide sünteesimiseks kasutatakse võimalikult lihtsaid ja vähese ajakuluga meetodeid: kuulveskis jahvatamine või lahuses dispergeerimine, millele järgneb kõrgel temperatuuril pürolüüs. Lisaks, Fe-N-dopeeritud materjalide korral leidub väga palju uurimistöid, milles katalüsaatormaterjalide iseloomustamiseks on kasutatud pöörleva ketaselektroodi meetodit. Kuid vähe esineb neid töid, kus katalüsaatorite sobivust on hinnatud kütuseelemendi (eriti just anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi) rakendamisel. Seetõttu on käesolevas magistritöös rõhku pandud ka Fe-N sisaldavate süsinikmaterjalide testimisele nii prooton- kui ka anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.

1. Kirjanduse ülevaade

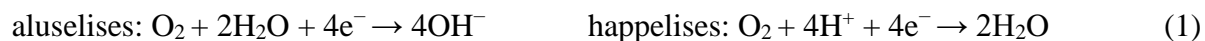
1.1 Vesinikuenergeetika

Tulenevalt rahvaarvu kasvust ja sellega seonduvalt energia tarbimise kasvust, proovitakse üha enam leida ja rohkem arendada keskkonnasõbralikemaid ja tõhusamaid energia saamise viise [1]. Rohelisemaks alternatiiviks fossiilsete kütuste põletamisele on vesiniku kui kütuse kasutamine. Vesiniku üheks suureks eelduseks energiaallikana kasutamisel on see, et seda on võimalik toota näiteks maagaasist, süsivesinikest, biomassist, jäätmetest ja elektrolüüsi teel veest kasutades ära ülejäägina toodetava energiana mõnd taastuvat energiaallikat (päikese-, tuule-, hüdroenergiat jms) [2]. Valmistatud vesinikku saab hoiustada, et seda hiljem kasutada. Selleks, et minna fossiilkütuste kasutamiselt üle vesinikul põhinevale energiatarbimisele, tuleb lahendada mõned probleemid. Esiteks tuleb vähendada vesiniku tootmise ja transportimise kulusid, teiseks tuleb luua paremad vesiniku hoiustamise süsteemid ning kolmandaks peab vähendama kütuseelementide ja teiste vesinikul põhinevate süsteemide hinda [3, 4].

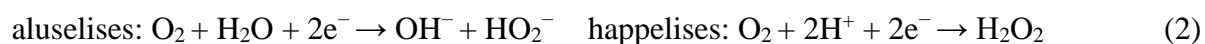
Üheks vesiniku rakendusvaldkonnaks on kütuseelemendid ehk seadmed, milles keemiline energia elektrokeemiliste reaktsioonide käigus (vesiniku anoodisel oksüdatsioonil ja hapniku katoodisel redutseerumisel) muundatakse elektrienergiaks. Vesinikul töötava kütuseelemendi puhul on jääksaaduseks ainult vesi, mis ei reosta keskkonda, sest on seal niigi olemas [3-5]. Kütuseelemendid on kaks korda efektiivsemad võrreldes sisepõlemismootoritega. Transpordi puhul töötavad vesinikupõhised kütuseelemendid 65% tõhususega, samas kui tänapäevaste bensiinimootoriga autode puhul on efektiivsus vaid 25% [3].

Erinevate rakenduste jaoks kasutatakse erinevat tüüpi kütuseelemente, kuid põhilised osad on neil kõigil samad: katood, anood ja neid eraldav elektrolüüt või membraan. Kütusena kasutatakse vesinik ja õhus sisalduv hapnik suunatakse vastavatele elektrodidele (anoodile ja katoodile), kus toimub vastavalt vesiniku oksüdeerumine ja hapniku redutseerumine. Seejärel läbi membraani või elektrolüüdi saavad liikuda ioonid ning elektronide liikumine läbi välise vooluringi annabki elektrienergia [3, 5]. Kütuseelemendid jagunevad töötemperatuuride järgi madal-, kesk- ja kõrgtemperatuurseteks. Transpordis kasutatavad madaltemperatuursete kütuseelemendid võib jagada omakorda prootonvahetusmembraaniga (ingl k *proton-exchange membrane*, PEM), anioonvahetusmembraaniga (*anion-exchange membrane*, AEM) ja otseseks metanooli kütuseelemendiks [6].

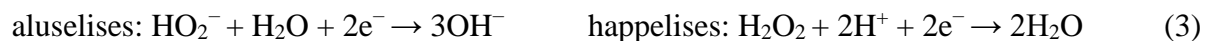
Hapniku redutseerumisreaktsioon on oluline protsess, mis esineb nii bioloogilisel hingamisel kui ka energia muundamise süsteemides, k.a kütuseelementides. Hapniku elektroredutseerumine kulgeb enamasti kahte teed pidi: neljaelektronilise või kaheelektronilise reaktsioonina. Alljärgnevalt on välja toodud vastavalt aluselises ja happelises keskkonnas toimuv otsene neljaelektroniline protsess:



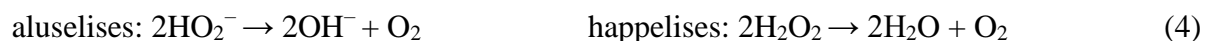
või kaheelektroniline protsess:



mille saadus edasi redutseerub:



või disproportsioneerub [7]



Selleks, et hapniku redutseerumisreaktsioonist saadav energia oleks maksimaalne, peab toimuma neljaelektroniline protsess ning vältida tuleb peroksiidi teket [8]. Peroksiidi olemasolu on ebasoovitav, sest see lagundab kütuseelemendi osasid (näiteks katalüsaatorit ja membraani) [6].

Hapniku täieliku redutseerumise käigus kandub üle neli elektroni ning reaktsiooni käigus adsorbeerub mitmeid vaheühendeid. Need protsessid muudavad aga reaktsiooni kulgemise aeglaseks ning selle efektiivsemaks muutmiseks tuleb kasutada katalüsaatormaterjali [8, 9]. Praegu on madaltemperatuursetes kütuseelementides kasutusel plaatina ja selle sulamitest valmistatud katalüsaatormaterjalid. Plaatina kõrge hind, piiratud levimus ja ebapiisav stabiilsus on sundinud otsima uusi ja paremaid materjale plaatina asendamiseks kütuseelemendis [10-12].

1.2 Süsinikmaterjalid

Süsiniku kolm tuntud vormi on: amorfne süsinik, grafiit ja teemant. Süsinikmaterjalide omadused varieeruvad tulenevalt sellest, kuidas süsinikuaatomid on asetunud. Näiteks grafiidi korral, mis on pehme, musta värvi ja stabiilne süsiniku vorm, esinevad tugevad kovalentsed sidemed süsinikuaatomite vahel ning palju nõrgemad van der Waalsi jõud grafeenikihtide vahel. Teemandi puhul on tegemist materjaliga, kus iga süsinikuaatom on omakorda seotud

nelja süsinikuaatomiga korrapärase mustri. Amorfse süsiniku puhul aga kristallilist struktuuri ei esine, korrapära võib materjalis paiguti esineda, kuid mitte terves ulatuses [13]. Süsinikmaterjalid on oma omaduste, näiteks elektrijuhtivuse, suure eripinna ja vastupidavuse tõttu ärritanud üha enam tähelepanu.

Üheks süsinikmaterjaliks on grafeen. Grafeeni puhul on tegemist kahedimensionaalse süsinikuaatomitest koosneva sp^2 hübridiseerunud süsiniknanomaterjaliga [14-16]. Selle materjali teoreetiline eripind on $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [17], soojujuhtivus $5 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18] ning elektrijuhtivus 64 mS cm^{-1} [14]. Grafeeni saab kategoriseerida erinevate omaduste, näiteks kihtide arvu kaudu. Perfektne grafeen võib esineda ühekihilisena, kuid selle saamine on kihtide vaheliste π - π interaktsioonide tõttu väga keeruline. Lisaks ühekihilisele grafeenile võib see materjal olla ka 2-9 kihiline. Rohkem kui 10-kihilise grafeeni puhul peetakse antud materjali juba grafiidiks [14, 19]. Lisaks kihtide arvule on grafeeni võimalik klassifitseerida ka selle sünteesiks kasutatud algmaterjali abil. Kui kasutatud on grafiiti, siis sõltuvalt sünteesitingimustest ja meetoditest võib lõpptulemuseks olla keemiliselt modifitseeritud grafeen või perfektne grafeen. Perfektse grafeeni saamiseks tuleb kasutada kõrgorienteeritud pürolüütilist grafiiti ning teibi (*scotch-tape*) meetodit [20]. Süsiniknanotorudest võib valmistada grafeeni nanoribasid. Samuti on õnnestunud grafeeni sünteesimine biomassi pürolüüsil [21]. Kirjandusest võib leida, et grafeenipõhiseid materjale nimetatakse ka grafeeni nanolehtedeks, mis on ühe grafeenikihi paksused ning grafeeniliistakuteks, mis koosnevad mitmest kihist [14].

Üheks populaarsemaks grafeeni-laadseks materjaliks on grafeenoksiid (GO). GO puhul on tegemist kihilise materjaliga, mis on saadud grafiidi oksüdeerimisel. Sellest tulenevalt esinevad erinevalt grafeenist GO-s hapnikurühmad, milleks on hüdroksüül-, epoksiid-, karbonüül- ja karboksüülrühmad. Nende rühmade olemasolu muudab materjali hüdrofiilseks [22, 23].

Grafeeni kasutusvaldkondadeks on välja pakutud biosensorid, päikesepaneelid, patareid ja ka kütuseelemendid [14, 16, 24, 25]. Elektrokeemias rakendamisel on süsiniknanomaterjale, sh grafeeni, kasutatud eelkõige nende suure eripinna ja hea keemilise vastupidavuse ning kõrge elektrijuhtivuse tõttu katalüsaatori kandjatena [26]. Katalüsaatormaterjali kandjana just seetõttu, et modifitseerimata süsinikmaterjalidel kulgeb hapniku redutseerumisreaktsioon kaheelektronilist teed pidi ning reaktsiooni vaheühendiks on vesinikperoksiid [27]. Kui aga modifitseerida süsiniknanomaterjale heteroaatomitega, siis hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus tõuseb ja toimub eelkõige neljaelektroniline redutseerumine [6].

1.3 Süsinikmaterjalide dopeerimine

Selleks, et hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatoriks kasutada süsinikmaterjale, millel toimuks soovitud otsene neljaelektroniline reaktsioonitee, tuleb neid dopeerida. Modifitseerimise läbiviimiseks on palju erinevaid võimalusi, selleks saab kasutada nii erinevaid sünteesimeetodeid kui ka varieerida dopante [6, 28-30]. Sünteesimisel esineb kaks põhilist suunda: *in-situ* süntees, mille puhul toimub dopeerimine süsinikmaterjali sünteesi ajal või juba valmisoleva süsiniknanomaterjali modifitseerimisel valitud prekursorite ehk lähteainetega [13]. Kindlaid dopeerimismeetodeid süsinikmaterjalidele heteroaatomite sisseviimiseks on palju, näiteks on võimalik sünteesida erinevaid dopeeritud materjale kasutades lihtsat kuulveskis jahvatamise meetodit, kus kõik prekursormaterjalid lisatakse koos süsinikuallikaga kuulveskisse ning hiljem viiakse läbi kindlatel tingimustel pürolüüs [30, 31]. Samuti on üheks keskkonnasõbralikumaks dopeerimisviisiks hüdro- või solvotermiline meetod. Selleks segatakse valitud lähteained koos süsinikmaterjaliga lahustis ning hoitakse kindla temperatuuri juures [32, 33]. Lisaks on võimalik sünteesi läbi viia kasutades näiteks plasmaga töötlemist, laserablatsiooni ja aurufaasist sadestamise meetodit, kuid need on üsna keerulised meetodid ja pole eriti keskkonnasõbralikud [33]. Samuti on võimalik varieerida süsinikuallikat, kasutada näiteks grafeeni, süsiniknanotorusid, metall-orgaanilisi võrgustikke (MOF), karbiidset päritolu süsinikku jne [6, 34]. Lisaks saab dopeerimisel valida ka seda, kas materjali lisatakse mõnda siirdemetalli (rauda, koobaltit, mangaani vms) või on dopeerimine täiesti metallivaba ning kasutatakse ainult heteroaatomeid [34]. Vastavalt valitud sünteesimeetodile saab valida ka prekursoreid, mis sisaldavad ainult ühte heteroaatomit, näiteks lämmastikku (ditsüaandiamiid, uurea), rauda (raud(II)atsetaat), väävlit (bensüüldisulfiid) või korraga mitut dopanti, näiteks lämmastikku ja väävlit (tiouurea, tiosemikarbasiid).

1.4 Hapniku redutseerumine mitte-väärismetallkatalüsaatoritel

Hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsust mõjutavad mitmed tegurid, milleks on aktiivtsentrite olemus, aktiivtsentrite tihedus katalüsaatoris või selle pinnal, materjali eripind, poorsus ja elektrijuhtivus [34]. Kuigi eripinna, poorsuse ja elektrijuhtivuse tähtsus hapniku elektroredutseerumise puhul on teada (vajalik on suur eripind, et oleks võimalikult palju aktiivtsentreid ning nii meso- kui ka mikropooride olemasolu, sest esimesed panustavad pooride ruumalasse ja teised eripinda), vajab aktiivtsentrite olemuse selgitamine veel palju tööd.

1.4.1 Metallivabad katalüsaatormaterjalid

Metallivabade katalüsaatormaterjalide valmistamiseks on kasutatud eri meetodeid. Enamasti uuritakse ühe heteroaatomiga (näiteks lämmastiku, väävli, boori või fosforiga) dopeerimist [30, 35-40], kuid on ka kasutatud kahe (näiteks lämmastiku ja väävliga, lämmastiku ja fosforiga) või isegi kolme elemendiga dopeerimist [41-44]. Tulemused näitavad, et kasutades dopeerimiseks mitut heteroaatomit tekib materjali rohkem aktiivtsentreid [38, 41, 45, 46]. Laengu ja spinntihedus on heteroaatomite ja süsinikuaatomite olekust mõjutatud ning sellega kaasneb sünergeetiline efekt, mis aitab kaasa hapniku redutseerumise aktiivsuse tõusule [41, 44, 47].

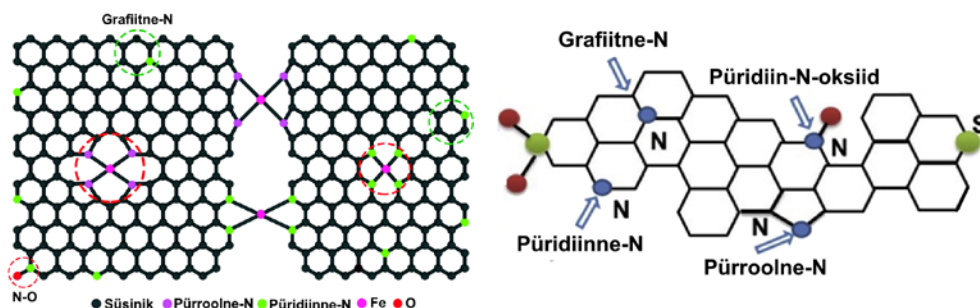
Süsinikmaterjali ainult lämmastikuga dopeerides on leitud, et selle materjali hapniku redutseerumise aktiivsus kasvab ja seda on selgitatud süsiniku π -elektronide konjugeerumisega lämmastiku elektronpaari elektronidega. Kuid siiani on lahkavamus selles osas, missugune lämmastikuvorm mängib aktiivtsentri moodustamisel kõige tähtsamat rolli [6]. On välja pakutud, et oluline on grafiitne lämmastik, samas kui püridiinne lämmastik pole tähtis [48]. Samas on leitud, et aktiivtsentri moodustamiseks on oluline hoopis kvaternaarne lämmastik [49, 50]. Lisaks on uuritud, et aluselises keskkonnas on oluliseks just süsinikupõhistes materjalides püridiinse lämmastiku aktiivtsentrid [51, 52]. Ka näiteks fosfori ja väävliga dopeerimine on aidanud süsinikmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust tõsta [53, 54]. Mitme heteroaatomi (näiteks lämmastiku ja väävli) kasutamine süsiniknanomaterjali dopeerimiseks on andnud paremaid tulemusi võrreldes ainult ühe heteroaatomiga dopeerimise korral [41, 55]. Arvatakse, et see tuleb S,N-dopeeritud materjalide puhul kõrge koguse grafiitse ja püridiinse lämmastiku ning väävli leidumisest antud materjalis [56]. Võimalikud S,N-dopeeritud süsinikmaterjalides moodustunud aktiivtsentrid on välja toodud skeemil 1.

1.4.2 Siirdemetallidega dopeeritud süsinikmaterjalid

Üheks paljulubavaks süsinikmaterjalide O₂ elektroredutseerumise aktiivsuse tõstmise viisiks on nende dopeerimine lämmastiku ja siirdemetalliga, peamiselt koobalti või rauaga [31, 57-63]. Eksperimentaalsed ja teoreetilised uuringud on näidanud, et metalli ja lämmastikuga dopeeritud (M-N/C) katalüsaatormaterjalides võib esineda mitmeid aktiivtsentreid (skeem 1). Väidetakse, et M-N_x tüüpi aktiivtsentrid, milles metalliaatom on koordineeritud kahe kuni nelja lämmastikuaatomiga on seesuguste materjalide kõrge hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse põhjuseks. Fe-N_x aktiivtsentrite puhul arvatakse, et hapniku redutseerumine kulgeb otsese neljaelektronilise protsessina, kuid CoN_x, grafiitsete ja vesinikuga seotud lämmastiku

vormide puhul usutakse, et toimub hapniku kaheelektroniline redutseerumine peroksiidiks [6, 64, 65]. Selleks, et luua kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega M-N/C katalüsaatormaterjale on põhiliselt kaks suunda: aktiivtsentrite koguse suurendamine või kindla aktiivtsentri maksimaalse aktiivsuse väärtuse saavutamine [34, 57, 65, 66]. M-N/C katalüsaatormaterjalide puhul on täheldatud, et happelises keskkonnas on O_2 redutseerumise aktiivtsentriteks raua-lämmastiku vormid, mis on kovalentselt seotud juhtiva süsinikmaterjali pinnale (FeN_xC_y tsentrid) [65, 67-69], metallilised osakesed, mis on kapseldunud lämmastikuga dopeeritud süsinikukihi sisse ($Fe@N_xC_y$ tsentrid) [70] ning süsinikmaterjali pinnal asuvad lämmastiku funktsionaalrühmad (N_xC_y tsentrid) [13].

M-N/C katalüsaatormaterjalidega on saadud väga lootustandvaid tulemusi eriti just aluselistes, kuid ka happelistes tingimustes ning mille elektrokatalüütiline aktiivsus on samal tasemel või isegi kõrgem kui kommertsiaalsel Pt/C katalüsaatoril. Nende materjalide eeliseks Pt/C ees on ka pikemaajaline stabiilsus ning metanooli kütuseelementide tulemused on näidanud ka nende materjalide paremat tolerantsust metanooli oksüdeerumisele [6]. M-N/C katalüsaatorite M- N_x tsentrite hindamine on keeruline, sest sünteesi käigus tekib ka metallivabu lämmastikutsentreid, mis on eriti olulised aluselises keskkonnas [6]. Samuti on grafiitses süsinikus kapseldatud siirdemetalli nanoosakesed välja pakutud kui alternatiivsed O_2 redutseerumise aktiivtsentrid M-N/C katalüsaatormaterjalides. Kõrge hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus on saadud paljude materjalidega, mis sisaldavad raua või raudkarbiidi nanoosakesi [70-73]. On täheldatud, et rauda sisaldavate nanoosakeste ning N-koordineeritud Fe tsentrite vahel võib esineda sünergeetiline efekt, mille tulemusena nanoosakesed soodustavad hapniku redutseerumisreaktsiooni Fe- N_x tsentrites [74]. Lisaks on viidud läbi uuringuid, et aru saada Fe- N_x tsentrite, metallivabade lämmastikutsentrite ja rauda sisaldavate nanoosakeste täpsest rollist. Tulemustest selgus, et otsene neljalelektroniline redutseerumine toimub peamiselt Fe- N_x tsentritel, Fe/ Fe_3C osakesed katalüüsivad hapniku kaheelektronilist redutseerumist [75].



Skeem 1. Fe,N- [76] ja S,N-dopeeritud [77] süsinikmaterjalide võimalikud aktiivtsentrid.

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Raua ja lämmastikuga dopeeritud materjalide süntees

Katalüsaatormaterjalide valmistamiseks kasutati 100 mg süsinikuallikat, milleks oli grafeen (Strem Chemicals) või grafeenoksiid (valmistatud Hummersi meetodil [78]), 25 mg 1,10-fenantroliini (99%, Acros Organics), 8,3 mg raud(II)atsetaati (95%, Aldrich) ja 10 mg polüvinüülpürrolidooni (PVP, Sigma-Aldrich). Süsinikmaterjalid dispergeeriti Milli-Q vee ja etanooli lahuses (suhtega 3:1) ultrahelivannis 2 h. Saadud segu kuivatati kuivatusahjus 70 °C ja 450 mbar juures ning seejärel pürolüüsi 800 °C juures 1 h jooksul N₂ atmosfääris. Grafeenoksiidist ja grafeenist valmistatud katalüsaatormaterjalid nimetati vastavalt Fe-N-GO ja Fe-N-Gra.

2.2 Väävli ja lämmastikuga dopeeritud materjalide süntees

Katalüsaatormaterjalide valmistamiseks kasutati süsinikuallikana grafeeni (Strem Chemicals), lämmastiku- ja väävliallikana tiosemikarbasiidi või tritiotsüaanuurhapet (Sigma-Aldrich) kasutades 10:1 või 20:1 massisuhet grafeeniga ning sideainena PVP-d. Materjalide sünteesimiseks kasutati kahte erinevat meetodit: kuiv- ja märgmeetod. Kuivmeetodi korral asetati materjalid planetaarsesse kuulveskisse ning töödeldi kiirusel 400 p min⁻¹ 2 h jooksul kasutades 5 mm läbimõõduga ZrO₂ kuule. Saadud segu pürolüüsi N₂ atmosfääris 800 °C juures 1 h. Märgmeetodi korral dispergeeriti materjalid etanoolis 2 h jooksul kasutades ultrahelivanni. Saadud segu kuivatati ahjus 450 mbar ja 70 °C juures ning pürolüüsi seejärel 1 h jooksul N₂ atmosfääris 800 °C juures. Valmistatud katalüsaatormaterjalid on nimetatud järgmiselt: SNC_x_y_z, milles x tähistab S,N allika koguse suhet võrreldes süsinikuallikaga, y tähistab kasutatud S ja N allikat tiosemikarbasiidi (*thiosemicarbazide*, TSC) või tritiotsüaanuurhapet (*trithiocyanuric acid*, TCA) ja z tähistab vastavalt kas märgmeetodit (*wet*, w) või kuivmeetodit (*dry*, d).

2.3 Füüsikalised uuringud

Valmistatud katalüsaatormaterjalide pinna uurimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (*high-resolution scanning electron microscope*, HR-SEM). Mõõtmised tehti Helios Nanolab 600 (FEI) skaneeriva elektronmikroskoobi abil.

Katalüsaatormaterjalide iseloomustamiseks kasutati ka Raman spektroskoopiat, mille mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia spektromeetriga. Saadud spektrid on normaliseeritud G piigi intensiivsuse järgi. I_D ja I_G intensiivsused (integreeritud alad piikide all) saadi kõverate sobitamisel nelja Voigt funktsiooniga kasutades PeakAnalyser tarkvara OriginPro 9.0 abil. Röntgendifraktsioonanalüüs (*X-ray diffraction*, XRD) viidi läbi kasutades Bruker D8 Advance difraktomeetrit, Ni filtreeritud Cu K α radiatsiooniallikana ja LynxEye detektorit.

Eripinna (S_{DFT}) ja mikropooride ruumala (V_μ) määramiseks rakendati tihedusfunktsionaali teooria (*quenched solid density functional theory*, QSDFT) mudelit ja lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni isoterme. Pooride koguruumala arvutamiseks kasutati adsorbeerunud lämmastiku ruumala $P/P_0 = 0,97$ juures. Analüüs viidi läbi seadmega NovaTouch LX2 Analyser (Quantachrome Instruments) lämmastiku keemistemperatuuril (77 K).

Materjalide pinna elementsisalduse määramiseks viidi läbi röntgenfotoelektron-spektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) uuringud SCIENTA SES-100 spektromeetriga. Lisaks kasutati raua sisalduse määramiseks katalüsaatormaterjalides induktiivsidestunud plasma massispektromeetriat (*inductively-coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS, Agilent 8800 ICP-MS/MS).

^{57}Fe Mössbaueri spektroskoopiat rakendati selleks, et määrata raua ja lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalis leiduvad raua seisundid. Mõõtmine viidi läbi toatemperatuuril $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ allikaga.

Oluline on märkida, et HR-SEM, Ramani spektroskoopia ja XPS uuringud teostasid vastavalt Maido Merisalu, Aleksei Treštšalov ja Arvo Kikas (S,N-dopeeritud materjalide puhul) ning Mati Kook (Fe,N-dopeeritud materjalide korral) Tartu Ülikooli füüsika instituudist. XRD ja BETi analüüsi viisid vastavalt läbi Jaan Aruväli ja Maike Käärik Tartu Ülikooli keemia instituudist. ICP-MS analüüsi teostas Päärn Paiste Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudist ning ^{57}Fe Mössbaueri spektroskoopia uuringud viis läbi Moulay Tahar Sougrati Montpellier' ülikoolis (Prantsusmaal).

2.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kolmeelektroodilises süsteemis, kus võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (*saturated calomel electrode*, SCE),

abielektroodiks platinatrat ja tööelektroodiks uuritava katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektrood ($A = 0,196 \text{ cm}^2$). Mõõtmised teostati potentsiostaadiga PGSTAT128N (Metrohm Autolab) mida kontrolliti tarkvara Nova 2.0 abil. Foonivoolu mõõtmiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat ning elektrolüüdilahus küllastati argooniga (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA) ning kasutati pöörleva ketaselektroodi (*rotating disc electrode*, RDE) meetodit. Selleks kinnitati elektrood pöörleva ketta seadmesse EDI101 (Radiometer) ning varieeriti pöörlemiskiirusi vahemikus $360\text{--}4600 \text{ p min}^{-1}$ kasutades seadet CTV101 (Radiometer). Hapniku redutseerumise mõõtmisel oli laotuskiiruseks 10 mV s^{-1} . Kõik potentsiaali väärtused on esitatud pöörduva vesinikelektroodi (*reversible hydrogen electrode*, RHE) suhtes.

Raua ja lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalide suspensioonid aluselistes tingimustes mõõtmiseks valmistati kasutades 1 mg katalüsaatormaterjali, 10 μl ionomeeri (*poly[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-p-terphenyl-3,3''-diyl)-5,5'-bibenzimidazole]*, HMT-PMBI) ja 990 μl metanooli. Katalüsaatori kogus elektroodil oli $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Happelises keskkonnas mõõtmiseks valmistati suspensioon kasutades 300 μl etanooli, 108 μl Nafioni lahust (5 wt%, Sigma-Aldrich), 37 μl Milli-Q vett ja 5 mg katalüsaatormaterjali. Katalüsaatori kogus elektroodil oli $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$. Väävlis ja lämmastikuga dopeeritud materjalide testimiseks aluselises keskkonnas valmistati 1 mg katalüsaatormaterjali suspensioon 990 μl 2-propanooli ning 10 μl Nafioni lahuses. Katalüsaatori kogus elektroodil oli $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. Võrdluseks viidi läbi mõõtmised ka Vulcan XC-72 süsinikmaterjalile kantud 20% platinasisaldusega katalüsaatoriga (E-TEK, Inc.).

Selleks, et paremini hinnata hapniku redutseerumisreaktsiooni protsessi, arvutati välja üleminevate elektronide arv ühe O_2 molekuli kohta Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi [79] abil:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}} \quad (5)$$

Võrrandis tähistab j mõõdetud voolutihedust, j_k on kineetiline ja j_d difusioonlimiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant (cm s^{-1}), $C_{\text{O}_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ 0,1 M KOH lahuses [80] ja $1,13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ 0,5 M H_2SO_4 lahuses [81]), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 0,1 M KOH korral [80] ja $1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 0,5 M H_2SO_4 puhul [81]) ning ν elektrolüüdilahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [82]).

2.5 Kütuseelemendi testid

Raua ja lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalide puhul viidi läbi kütuseelemendi testid nii prootonvahetusmembraaniga (PEM) kui ka anioonvahetusmembraaniga (AEM) kütuseelemendis. PEM kütuseelemendi testimise juhul valmistati katoodi jaoks suspensioon 20 mg katalüsaatormaterjalist lahuses, milleks segati kokku 236 μl etanooli, 272 μl Milli-Q vett ja 652 μl Nafioni lahust. Saadud segu disperseeriti ultrahelivannis 1 h ning seejärel pipeteeriti 5 cm^2 suurusele Freudenberg H23 C4 gaasidifusiooni kihile (*gas diffusion layer*, GDL) 200 μl suspensiooni, et saada lõplikuks katalüsaatormaterjali koguseks 4 mg cm^{-2} . Anoodiks oli kommertsiaalne Pt/C katalüsaator kogusega 0,8 mg cm^{-2} . Elektroodid pressiti koos Nafion NRE-211 membraaniga kasutades 500 lb suurust rõhku 2 minuti jooksul 135 °C juures. Saadud membraani ja elektroodide komplekt asetati rakku ning suruti kokku kasutades jõumomenti 5 Nm. Rakku lasti puhast hapnikku ja vesinikku, mis olid eelnevalt niisutatud 100% suhtelise niiskusega. Mõõtmiseks kasutati bipotentsiostaati Bio-Logic. AEM kütuseelemendi testimise jaoks disperseeriti katalüsaatormaterjal lahuses, milles oli 3 osa metanooli ning 1 osa Milli-Q vett. Lõplik tahkise massikontsentratsioon oli 1, millest omakorda 85 % moodustas katalüsaator ning 15 % HMT-PMBI ionomeer. Pärast 1 h disperseerimist ultrahelivannis kanti katoodi katalüsaatori suspensioon Freudenberg H24 C4 GDL alustele 200 μl tilkade kaupa, lõplik kogus elektroodil oli 2 mg cm^{-2} . Anoodiks oli Freudenberg H23 C4 GDL peal alusele kantud PtRu/C kogusega 0,5 mg cm^{-2} . Elektroodid ja membraan asetati ööpäevaks 1 M KOH lahusega täidetud keeduklaasidesse. Seejärel pressiti elektroodid koos membraaniga rakku kasutades jõumomenti 5 Nm. Rakku lasti täielikult niisutatud puhast hapnikku voolukiirusega 0,2 NLPM ja vesinikku voolukiirusega 0,2 NLPM. Mõõtmised viidi läbi 60 °C juures kasutades Greenlight kütuseelemendi testimisseadet (G50 Fuel Cell System, Hydrogenics, Vancouver, Canada).

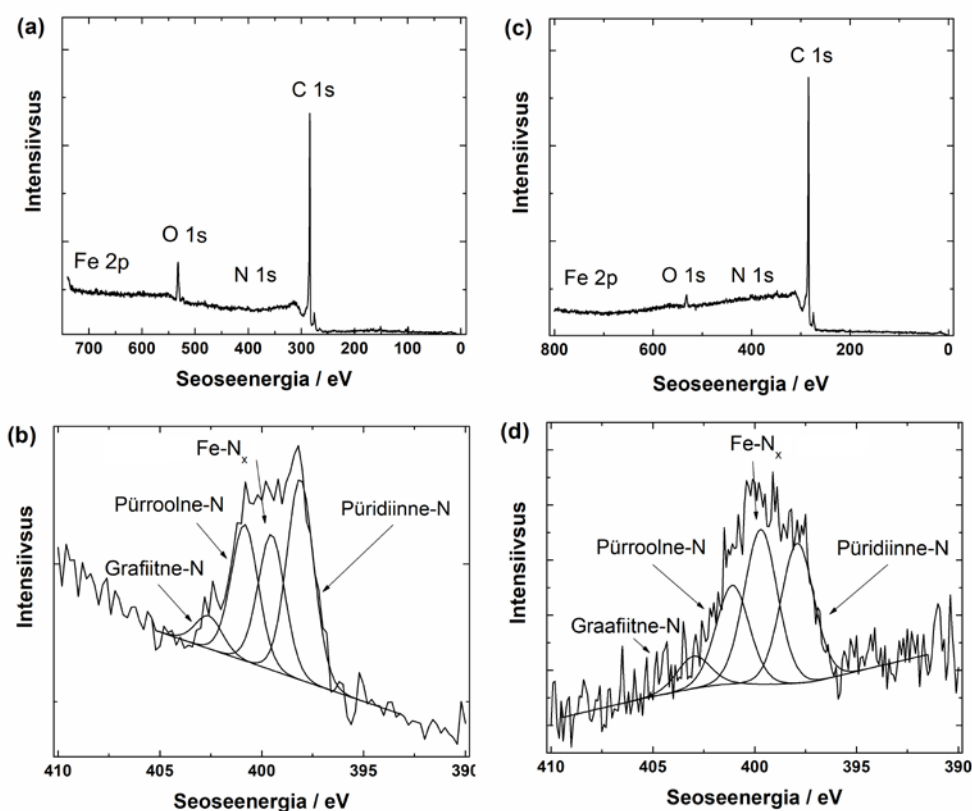
Siinkohal on oluline märkida, et PEM kütuseelemendi testid viidi läbi Sander Ratso poolt, AEM kütuseelemendi testi teostas käesoleva töö autor. Nii RDE kui ka AEM kütuseelemendi testis kasutatud HMT-PMBI ionomeer saadi koostöös prof Steven Holdcrofti tööruhaga.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Katalüsaatormaterjalide füüsikaliste uuringute tulemused

3.1.1 Fe-N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid

N-dopeerimiseks kasutatud lähteaine (1,10-fenantroliini) kõrgel temperatuuril lagunemine raud(II)atsetaadi juuresolekul viib rauaga koordineeritud aktiivtsentrite moodustumiseni katalüsaatormaterjalis [28, 83, 84]. Seetõttu oli oodatav tulemus, et lisaks süsiniku (C1s piik) ja hapniku (O1s piik) sisaldusele, mis on olemas juba dopeerimata GO-s ja grafeenis [27] leidub dopeeritud materjalis ka lämmastikku (N1s piik) ja rauda (Fe2p piik) nagu näitasid XPS mõõtmiste tulemused nii Fe-N-GO kui ka Fe-N-Gra puhul (joonis 1). Nii lämmastiku kui ka raua olemasolu materjalis kinnitab, et dopeerimine oli edukas. Mõlema dopeeritud katalüsaatormaterjali lämmastiku sisaldus oli üsna sarnane, kuid raua sisaldus erines märgatavalt (tabel 1). Täpsemalt sisaldas Fe-N dopeeritud grafeenoksiid XPS analüüsi järgi 2,5 korda rohkem rauda kui Fe-N dopeeritud grafeen. ICP-MS analüüsi tulemustena leitud rauasisaldus oli Fe-N-GO puhul 1,5 wt.% ja Fe-N-Gra korral 2,0 wt.%.



Joonis 1. XPS ülevaatespektrid (a,c) ja kõrglahutusega spektrid N1s piirkonnas (b,d) Fe-N-GO (a,b) ja Fe-N-Gra (c,d) korral.

XPS spektritest määratud lämmastikuvormid olid mõlema katalüsaatori puhul samad (joonis 1b,d). Fe-N-GO korral oli kõige kõrgema sisaldusega lämmastiku vorm püridiinne lämmastik, kuid Fe-N-Gra puhul oli selleks Fe-N_x (tabel 1). Need lämmastikuvormid on hapniku elektroredutseerumiseks olulised. Fe-N-GO puhul leidis katalüsaatormaterjali pindmises kihis ka hapnikku, mille kontsentratsioon oli suhteliselt kõrge (8,2 at.%), mida saab põhjendada algmaterjalina kasutatud GO kõrge hapnikusisaldusega (25-30 at.%) [27, 85, 86].

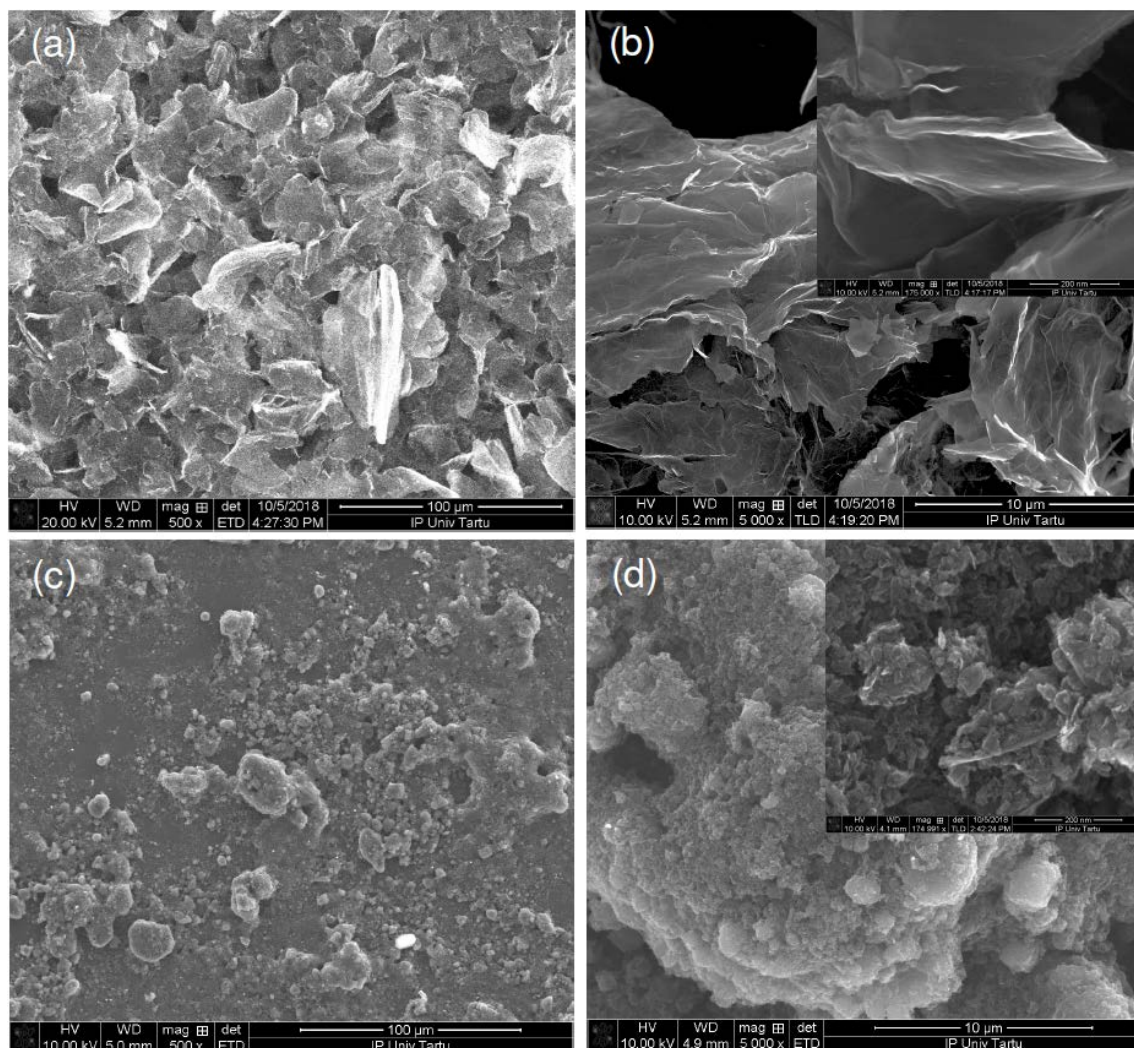
Tabel 1. Fe-N dopeeritud grafeenipõhiste materjalide XPSi abil määratud elementsisaldus (at. %) ja suhteline lämmastiku eri vormide sisaldus (%).

Katalüsaator	C1s	O1s	N1s	Fe2p	Fe-N _x	Grafiitne-N	Püridiinne-N	Pürroolne-N
Fe-N-GO	90,6	8,2	1,0	0,1	27	7	40	27
Fe-N-Gra	96,1	2,8	1,1	0,04	36	8	33	23

Joonisel 2 on näha Fe-N-dopeeritud GO ja grafeenipõhise katalüsaatormaterjali SEMi pildid. SEMi mikrofotodelt tuleb välja kasutatud dopeerimismeetodi silmnähtav efekt materjalide pinnamorfoloogiale. Nimelt, grafeenoksiidi korral grafeenilehtede suurus oli algselt sadades mikronites [30, 87], kuid pärast dopeerimist olid osakeste suurused märgatavalt vähenenud (joonis 2a,b). Sarnane osakeste suuruse vähenemine esines ka kommertsiaalselt kättesaadava grafeeni puhul (joonis 2c,d), mille osakeste suurus enne dopeerimist oli ~ 30 nm [27].

Määrati ka mõlema katalüsaatormaterjali eripind (S_{DFT}). Raua ja lämmastikuga dopeeritud GO materjali eripind oli $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Fe-N-Gra puhul oli see palju kõrgem, olgugi et S_{DFT} vähenes võrreldes dopeerimata materjali eripinnaga 512 pealt $426 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ peale. Antud tulemus sobib kokku ka kirjanduses avaldatud andmetega ning põhjus, miks eripind väheneb on seotud sellega, et materjali poorid on ummistunud või täitunud dopandiga. Võttes arvesse nende katalüsaatormaterjalide poorsust, on Fe-N-GO puhul tegemist pigem mitteporese materjaliga nagu on näha ka SEMi joonistelt (joonis 2b). Samas on dopeerimata grafeeni pind üsna poorne ja pärast Fe-N dopeerimist järgnevad parameetrid muutusid vaid vähesel määral: mikropoorsus (V_{μ}) ja pooride koguruumala (V_{tot}) muutusid vastavalt $0,15$ pealt $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ peale ja $0,73$ pealt $0,69 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ juurde. Need tulemused näitavad, et Fe-N-Gra koosneb siiski mikropooridest, mis panustavad rohkem eripinda ning mesopooridest, mis panustavad pooride ruumalasse. Mõningane poorsuse vähenemine võib samuti olla põhjustatud süsinikku sisaldava 1,10-fenantroliini lisamisest, mis termilisel lagundamisel tõstab katalüsaatori massi, kuid ei pruugi tõsta poorsust. See nähtus on samuti kooskõlas SEMi piltidega, millelt on näha, et

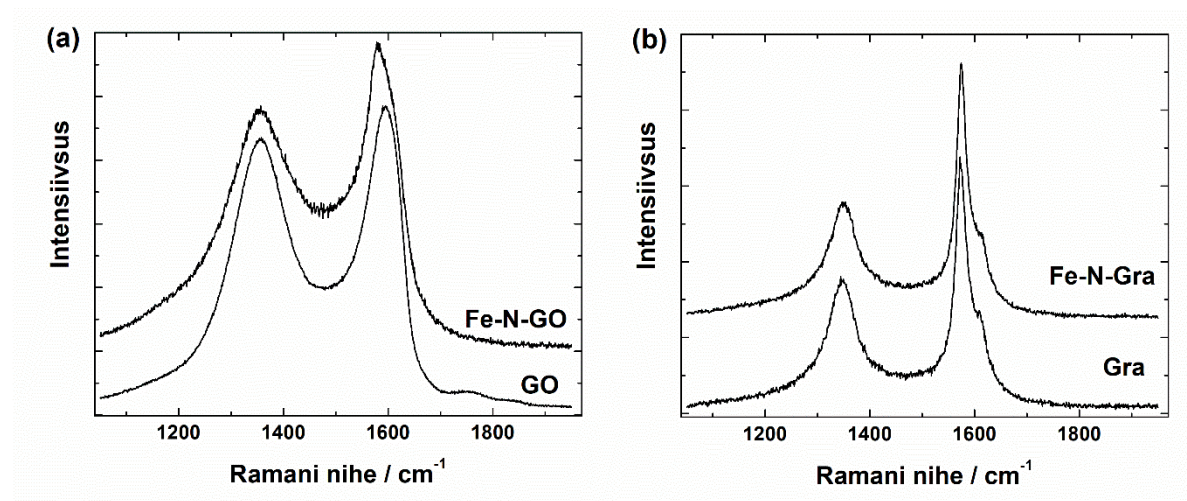
grafeenilehekeseid on koondunud 3D poorsesse struktuuri (joonis 2d). Samuti tuleb mainida, et nii mikro- kui ka mesopoorid on olulised tegurid, mis mõjutavad katalüsaatori aktiivsust hapniku elektroredutseerumisel.



Joonis 2. SEMi pildid Fe-N-dopeeritud GO (a,b) ja Fe-N-dopeeritud grafeeni (c,d) materjalidest.

Ramani spektroskoopia meetodil saadud spektrid nii dopeerimata kui ka dopeeritud GO ja grafeenipõhiste materjalide kohta on esitatud joonisel 3. Kõigil Ramani spektritel on näha selgelt kaks piiki, mis on süsinikmaterjalidele iseloomulikud: D piik, mis asub 1350 cm^{-1} juures, viitab süsinikmaterjali defektsusele ja ebakorrapärasusele ning G piik asukohaga 1580 cm^{-1} iseloomustab süsinikmaterjali (nt grafeeni lehtede) korrapära [88].

Raman spektroskoopia abil saadud tulemused (joonis 3) näitavad, et uuritud materjalide struktuurid on defektsed. Grafeenipõhiste materjalide puhul, G piigi lähedal leidub ka D' piik 1610 cm^{-1} juures, mis on tüüpiline grafiitse kristalli pinnal lõhutud grafeenilehtede korral [89]. Huvitaval kombel oli dopeerimata grafeeni korral D piigi kogulaius poolel kõrgusel (*full width at the half maximum*, w_D) 81 cm^{-1} ning dopeeritud materjali korral 69 cm^{-1} . Antud parameetri väärtuse tõus on kindel indikaator korrapäratu faasi hulgate süsinikmaterjalides. Tundub, et mõningane korrapärastumine toimub grafeenis kõrgtemperatuurse töötamise käigus. GO ja Fe-N-GO puhul olid w_D väärtused vastavalt 129 ja 187 cm^{-1} mis näitab, et GO materjalide puhul oli mõju vastupidine. I_D/I_G suhtarvud olid 1,69; 1,13; 1,64 ja 2,18 vastavalt grafeeni, Fe-N-Gra, GO ja Fe-N-GO puhul. Kõrged I_D/I_G väärtused näitavad ulatuslikku korrapäratust ja defektide esinemist katalüsaatormaterjalides.

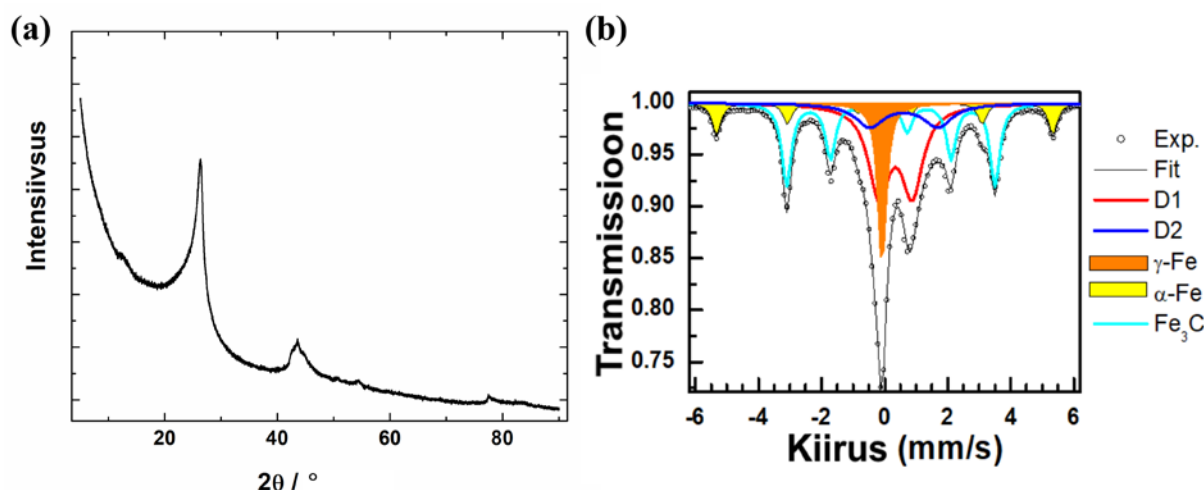


Joonis 3. Dopeerimata ja dopeeritud GO (a) ja grafeeni (b) Ramani spektrid.

Kuna Fe-N-Gra materjal näitas kõrgemat hapniku redutseerumise aktiivsust kui Fe-N-GO (nendest tulemustest tuleb juttu alapeatükis 3.2), siis täiendavalt uuriti Fe-N-Gra kristallograafilist struktuuri XRD analüüsi abil. Nagu on näha jooniselt 4a, esineb antud materjalil kaks põhilist difraktsioonimaksimumi: esimene $26,3^\circ 2\theta$ juures, mis viitab grafiitsele süsinikule (002) ja teine $41\text{--}47^\circ 2\theta$ juures, mis näitab grafiidi 2H 100 ja 101 tahkude ja/või 010 ja 110 romboeedrilise grafiidi tahkude esinemist. Fe kristallograafilisele struktuurile viitavaid difraktsioonimaksimume ei leidu.

Selleks, et veelgi täpsemalt uurida Fe-N-Gra katalüsaatormaterjalis esinevaid rauavorme, viidi läbi ^{57}Fe Mössbaueri spektromeetiline analüüs (joonis 4b). Mõõdetud spektril on näha, et

pärast grafeeni dopeerimist raua ja lämmastikuga, tekkis selles katalüsaatormaterjalis viis rauavormi, milleks on: α - ja γ -Fe modifikatsioonid (22%), raudkarbiid Fe_3C (30%) ja kaks Fe-N kvadrupoolset dubletti D1 ja D2 (47%), mis on tüüpilised Fe-N-dopeeritud süsinikmaterjalidele [69]. Tabelis 2 on antud lähendatud parameetrid. Suhteline neeldumispindala (D1+D2) on 47%, mis vastab rohkem kui 50 protsendile atomaarselt disperseeritud raua tsentritele vastavalt erinevatele Lamb-Mössbauer teguritele [90].



Joonis 4. Fe-N-Gra difraktsioonipilt (a) ja toatemperatuuril $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ allikaga mõõdetud Mössbaueri spekter (b).

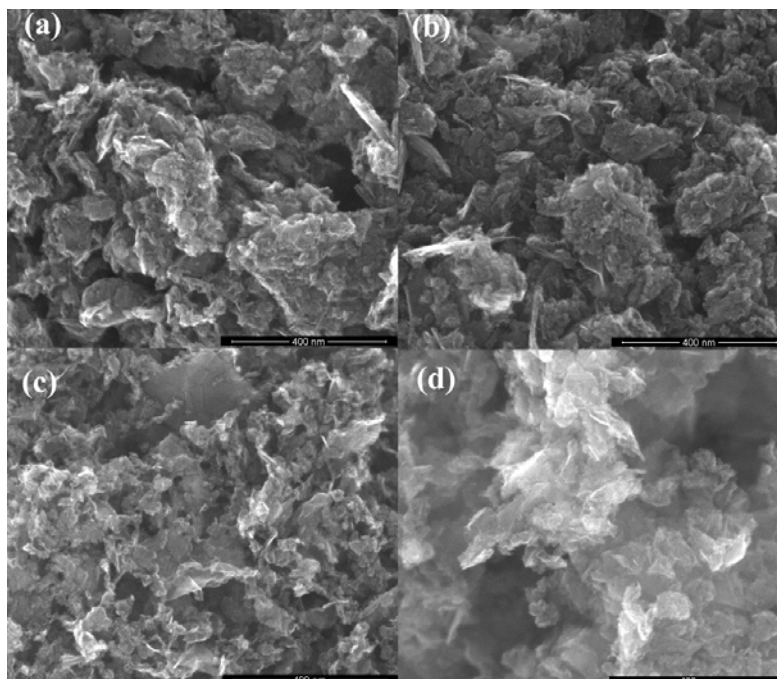
Tabel 2. Toatemperatuuril määratud Mössbaueri spektrite parameetrid IS, QS, LW, H ja Abs mis tähistavad vastavalt isomeerset nihet, kvadrupoolset lõhenemist, joone poollaiust, ülipeent magnetlõhestumist ja suhtelist neeldumispindala.

IS (mm/s)	QS (mm/s)	LW (mm/s)	Abs (%)	H (Tesla)	Tähistus
0,35	1,06	0,81	34,4	-	Fe(III)N_x kõrge spinn
0,61	2,16	1,12	12,6	-	Fe(II)N_x madal/keskmine spinn
0,01	0,00	0,33	10,2	33,1	α -Fe
-0,08	0,00	0,32	12,8	-	γ -Fe
0,20	0,00	0,37	30,0	20,5	Fe_3C

Kirjanduses on hiljuti tõestatud (kasutades madaltemperatuurset Mössbaueri spektroskoopiat, magnetvälja, tihedusfunktsionaali teooriat ja teisi eksperimentaalseid meetodeid) D1 ja D2 signaalide tekkeni viivate FeN_x tsentrite energiasund. D1 on põhiliselt seotud Fe(III)N_x tsentritega kõrge- ja keskmisespinnilises olekus, samas kui D2 on seotud Fe(III)N_x tsentritega madala- ja keskmisespinnilises olekus [91, 92]. Toatemperatuuril mõõtmise tõttu ei saa aga välistada, et osa D1 signaalist pärineb amorfsest nanomõõtmetes raudoksiidist, mille signaal kattub D1 signaaliga.

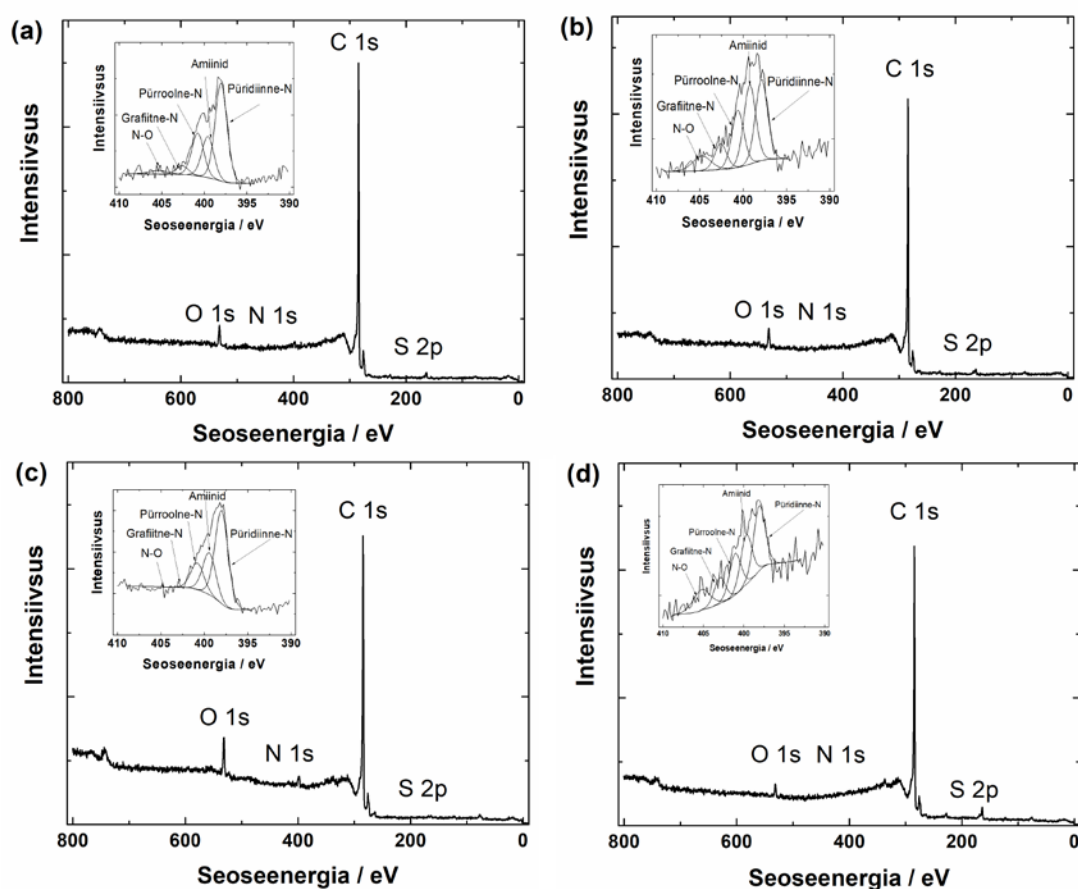
3.1.2 S,N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid

SEMi mikrofotod S,N-dopeeritud grafeenipõhistest katalüsaatormaterjalidest on näha joonisel 5. Võrreldes neid tulemusi dopeerimata grafeeni SEMi piltidega [27], võib öelda, et nii kuiv- kui ka märgmeetodil dopeerimine ei tekitanud muutusi katalüsaatori pinnamorfoloogias. Sarnased tulemused on saadud ka varasemalt kasutades sama süsinikmaterjali [30]. Nagu eelnevatest tulemustest näeme, oli sama päritolu kommertsiaalse grafeeni Fe-N dopeerimisel näha suurt muutust (joonis 2c,d). Nimelt vähenes osakeste suurus märgatavalt. Kuna S,N koosdopeerimise puhul kasutati võrdluseks ka märgdopeerimist nagu ka Fe,N korral, ei saa selline osakeste suuruse vähenemine sõltuda ainult dopeerimismeetodist, vaid tuleneb pigem kasutatud lähteainetest.



Joonis 5. Skaneeriva elektronmikroskoobi mikrofotod vastavalt: (a) SNC20_TSC_d, (b) SNC20_TSC_w, (c) SNC20_TCA_d ja (d) SNC10_TCA_w katalüsaatormaterjalidest.

XPS mõõtmised näitasid, et kõik S,N-dopeeritud katalüsaatormaterjalid sisaldasid nii lämmastikku kui ka väävlit (joonis 6, tabel 3), nagu võis oodata valitud lähteainete tõttu [tiosemikarbasiid ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) ja tritiotsüaanuurhape ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$)]. Suurim kogus lämmastikku ja väävlit leidis S,N-dopeeritud grafeenis, mille puhul oli lähteainena kasutatud tritiotsüaanuurhapet. Siiski tuleb mainida, et SNC20_TCA_d ja SNC10_TCA_w sisaldasid vastavalt kõrgeimat kogust lämmastikku ja väävlit. Keeruline on selgitada, miks märg- ja kuiv sünteesi meetod ja erinevate prekursorite kasutus viib mõnevõrra erineva elementkoostiseni. Kuna TCA sisaldab rohkem väävlit kui TSC, siis võib see selgitada miks katalüsaatormaterjal SNC10_TCA_w sisaldab ka rohkem väävlit. Samuti on oluline märkida, et suurima sisaldusega lämmastikuvorm kõikides katalüsaatormaterjalides oli püridiinne lämmastik. Kõrglahutusega S2p XPS spektritel (andmed pole esitatud) leidis piik asukohaga 164 eV, mida seostatakse tiofeense väävliga ning mis viitab C-S-C kovalentssele sidemele [93]. See justkui tõestab, et S ja N sisalduvad grafeeni struktuuris ja lükkavad ümber arvamuse, et S ja N rühmad kuuluvad prekursori jääkidele.

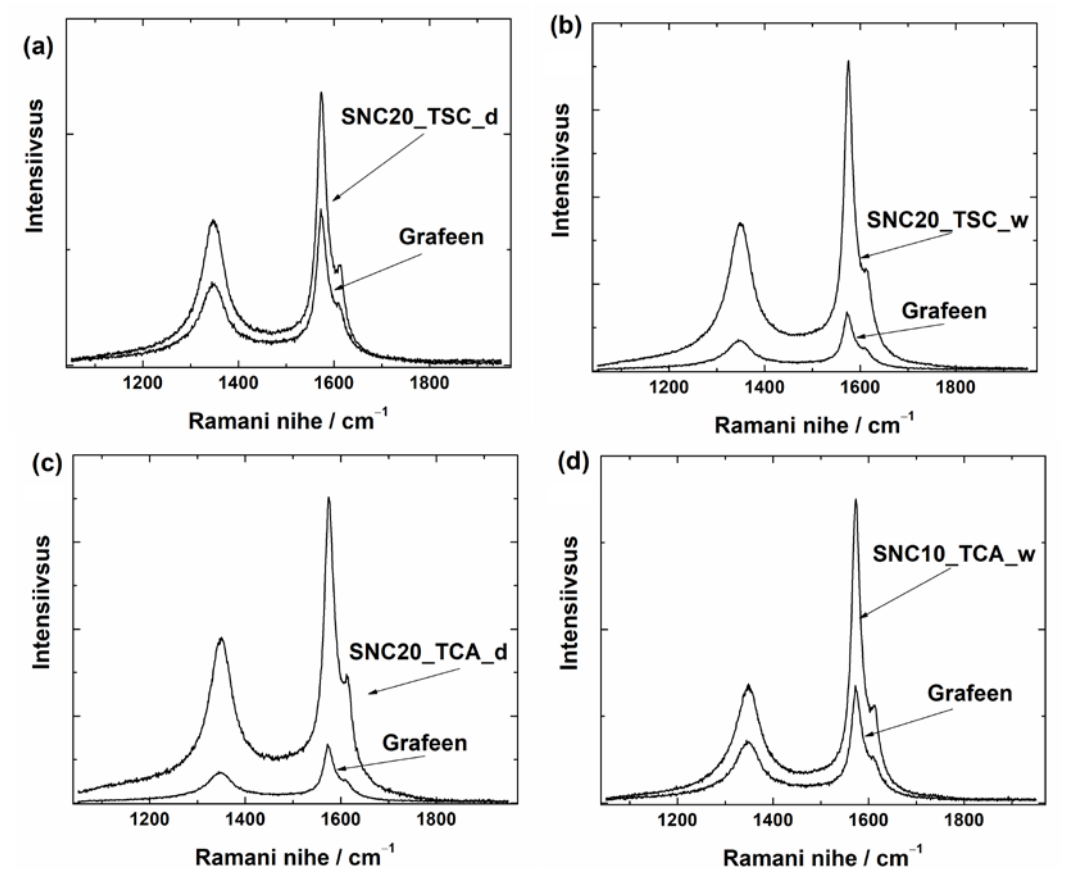


Joonis 6. XPS ülevaatespektrid ja sisemistel joonistel on näidatud erinevad lämmastikuvormid: (a) SNC20_TSC_d, (b) SNC20_TSC_w, (c) SNC20_TCA_d ja (d) SNC10_TCA_w puhul.

Tabel 3. S,N-dopeeritud materjalides esinevate elementide ja erinevate N-vormide sisaldus (at.%), mis on määratud XPS analüüsil.

Katalüsaator	C1s	O1s	N1s	S2p	Amiinid	Grafiitne-N	Pürroolne-N	Püridiinne-N	N-O
SNC20_TSC_d	92,76	3,56	1,89	1,77	0,4	0,08	0,41	0,95	0,05
SNC20_TSC_w	92,11	3,94	1,58	2,38	0,47	0,15	0,34	0,48	0,14
SNC20_TCA_d	88,96	6,76	2,92	1,36	0,25	0,13	0,21	0,33	0,15
SNC10_TCA_w	92,74	2,74	1,07	3,47	0,69	0,22	0,66	1,43	0,31

Ramani spektrid enne ja pärast N ja S dopeerimist on toodud joonisel 7. Sarnaselt Fe-N-dopeeritud grafeenipõhisele materjalile, on ka S,N-dopeeritud grafeeni puhul näha kolme piiki: D, G ja D'. I_D/I_G suhtarvud on kõigi S,N-dopeeritud katalüsaatorite korral üsna sarnased: 1,28 (SNC20_TSC_d), 1,18 (SNC20_TSC_w), 1,19 (SNC20_TCA_d) ja 1,05 (SNC10_TCA_w). Modifitseerimata grafeeni korral oli I_D/I_G väärtuseks 1,69. Saadud tulemused viitavad suurele korrapäratusele ja defektide leidumisele katalüsaatormaterjalides. Võrdluseks, Fe-N-Gra puhul oli I_D/I_G suhtarv üsna sarnane (1,13).

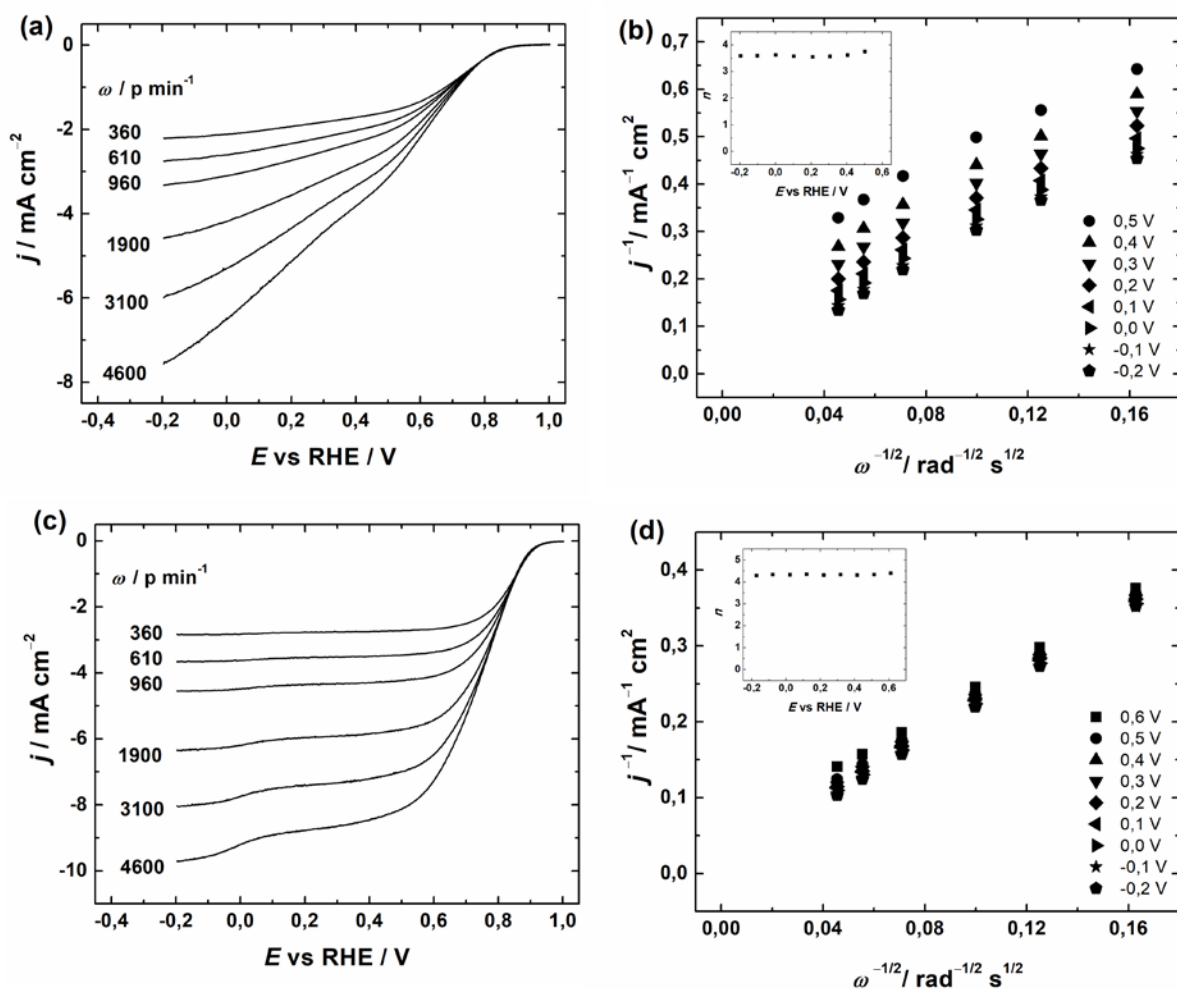


Joonis 7. Ramani spektrid dopeerimata ja (a) SNC20_TSC_d, (b) SNC20_TSC_w, (c) SNC20_TCA_d, (d) SNC10_TCA_w materjalide korral.

3.2 Katalüsaatormaterjalide elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused

3.2.1 Fe-N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid

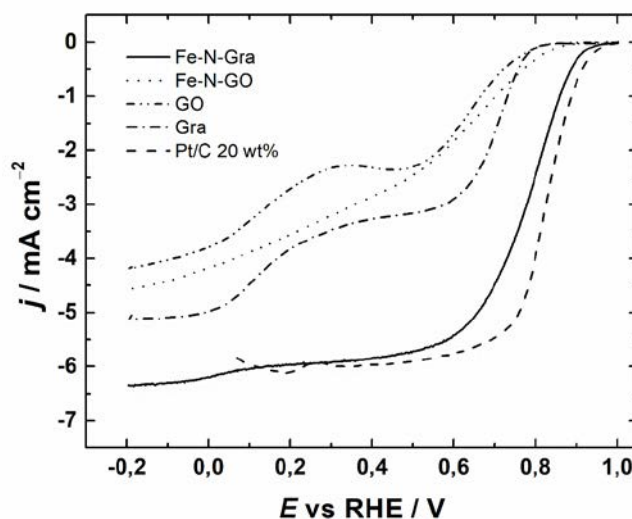
Selleks, et uurida Fe-N-dopeeritud katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust, viidi esmalt läbi mõõtmised aluselistes tingimustes (joonis 8). Võrreldes Fe-N-Gra materjaliga, millel tekkis alates 0,6 V juures selge difusioonlimiteeritud platoo, Fe-N-GO katalüsaatoril difusioonlimiteeritud platood kõrgematel pöörlemiskiirustel ei esine. K-L sõltuvused Fe-N-GO katalüsaatori puhul (joonis 8b) näitavad samuti, et hapniku redutseerumisprotsess kulgeb laias potentsiaalivahemikus segakineetika tingimustes, aga vastupidiselt Fe-N-GO-le on Fe-N-dopeeritud grafeeni K-L sõltuvused (joonis 8d) peaaegu lineaarsed ning nende sõltuvuste ekstrapoleerimisel läbivad sirged peaaegu nullpunkti, mis näitab, et hapniku elektroredutseerumine on limiteeritud massiülekande poolt.



Joonis 8. Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses Fe-N-GO (a) ja Fe-N-Gra (c) puhul ning vastavalt (b, d) K-L sõltuvused ja üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist (sisemistel joonistel) $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Potentsiaalivahemikus 0,5 kuni 0,2 V on dopeerimata GO ja grafeeni n -i väärtus kahe ja nelja vahel. See viitab kahe-etapilisele kaheelektronilisele ($2 \times 2e^-$) hapniku redutseerumisele, mille käigus tekib vaheühendina HO_2^- , mis võib edasi redutseeruda OH^- ioonideks või disproportsioneeruda OH^- ja O_2 molekuliks. Saadud tulemused on kooskõlas ka kirjandusega [27, 94, 95]. Fe-N-GO puhul on n -i väärtus ligikaudu 3,5 (joonis 8b), mis näitab, et antud materjali korral võib esineda kaks hapniku redutseerumisreaktsiooni teed: kahe-etapiline ($2 \times 2e^-$ või $2+2e^-$) või otsene $4e^-$ redutseerumine. Nagu varem mainitud, viitab kaheetapiline protsess Fe-N-GO puhul mittedesirevitud vaheühendi (HO_2^-) tekkele. Arvutatud üleminevate elektronide arv n on Fe-N-Gra korral aga neli (joonis 9d), see viitab täielikule $4e^-$ redutseerumisele OH^- ioonideks, mis on kütuseelemendi rakenduse korral oodatud lõppsaadus.

Selleks, et näha kumb katalüsaator on hapniku redutseerumises parem, on esitatud võrdlev joonis 9 ja tabel 3 O_2 redutseerumise parameetritega. Täpsemalt tabel 3 näitab järgnevaid suurusid: lainealguspotentsiaal (E_{onset} , määratud $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ juures), poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) ja difusiooni poolt limiteeritud voolutiheduse väärtus (j_d määratud $-0,2 \text{ V}$ juures, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$). Nagu näha jooniselt 9 on Fe-N-GO aktiivsus hapniku redutseerumisel palju halvem kui Fe-N-Gra korral, kuid samas siiski parem kui dopeerimata GO puhul. Raua ja lämmastikuga dopeeritud grafeeni elektrokatalüütiline aktiivsus kasvas suurel määral võrreldes dopeerimata materjalide ja Fe-N-GO-ga. Sama tendentsi näitavad ka vastavad parameetrid (tabel 3).



Joonis 9. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad dopeerimata GO ja grafeeni, Fe-N-GO ja Fe-N-Gra katalüsaatoritel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$). Võrdluseks on lisatud 20 wt.% Pt/C polarisatsioonikõver.

Tabel 3. Hapniku redutseerumise parameetrid dopeerimata GO ja grafeeni, Fe-N-GO ja Fe-N-Gra puhul. Need on määratud RDE andmetest, mis on mõõdetud O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses 1900 p min⁻¹ juures.

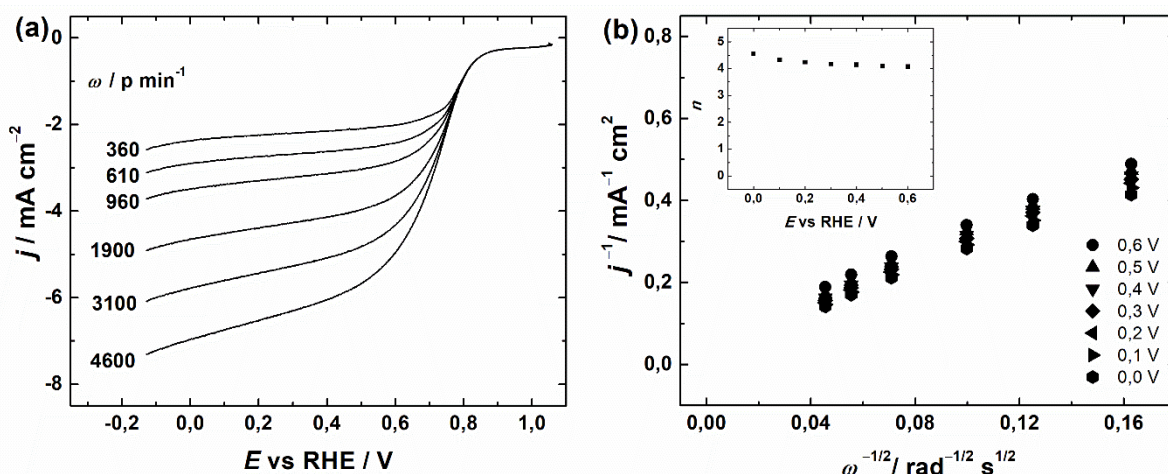
	Dopeerimata GO	Fe-N-GO	Dopeerimata grafeen	Fe-N-Gra
E_{onset} (V)	0,8	0,85	0,8	0,94
$E_{1/2}$ (V)	-	-	-	0,77
j_d -0,2 V juures (mA cm ⁻²)	-4,1	-4,57	-5,11	-6,3

Saadud tulemustest võib väita, et kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus Fe-N-GO ja Fe-N-Gra puhul võrreldes dopeerimata materjalidega tuleneb lämmastiku ja rauaga dopeerimisest. Saadud tulemus oli oodatav ning kooskõlas kirjandusega [10, 68, 96]. Põhiline lämmastiku vorm aktiivsemas Fe-N-Gra katalüsaatoris oli Fe-N_x, mille puhul on teada, et see tõstab siirdemetalli ja lämmastikuga dopeeritud materjalide O₂ redutseerumise aktiivsust [69, 97]. Teiseks, kuigi mõlemad katalüsaatorid sisaldasid lämmastikku ja metalli, näitas Fe-N-Gra palju kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust kui Fe-N-GO ja pigem sarnanes see 20 wt.% Pt/C katalüsaatorile. Varasemalt on täheldatud, et hapniku sisaldus katalüsaatormaterjalis alandab hapniku redutseerumise aktiivsust tänu vähenenud/madalamale Fe-N_x aktiivtsentrite muundamiskiirusele (*turnover frequency*) [98]. Seega võib Fe-N-GO kõrge hapnikusisaldus (8,2 at.%) võrreldes Fe-N-Gra hapniku sisaldusega (2,8 at.%) selgitada katalüsaatormaterjalide aktiivsuse erinevust.

Samuti võib erinevus seotud olla sellega, et Fe-N-Gra eripind oli palju suurem. On teada, et suurem eripind on oluline, et tekiks rohkem aktiivtsentreid [99-101]. Seega võib Fe-N-GO madalam hapniku redutseerumise aktiivsus võrreldes Fe-N-Gra aktiivsusega olla seotud ka väiksema arvu aktiivtsentritega. Oluliseks aspektiks elektrokatalüütilise aktiivsuse tõstmisel on ka katalüsaatormaterjali poorsus. Nimelt tagavad mesopoorid juurdepääsu elektrokatalüütiliselt aktiivsete kohtade juurde ning usutakse, et mikropoorides tekivad Fe-N_x tsentrid. Seega, kui teha katalüsaatormaterjal, mis sisaldab nii mikro- kui ka mesopore on lootust saada kõrge aktiivsusega materjal [63, 97, 102]. Antud töös valmistatud Fe-N-Gra katalüsaator sisaldas nii mikro- kui ka mesopore, mis võib selgitada selle materjali paremat elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldes Fe-N-dopeeritud GO-ga. Samuti on Fe-N-dopeeritud materjalides tähtis roll ka lämmastiku vormidel, sest osalevad mitmete potentsiaalsete aktiivtsentrite moodustumisel: (i) metalliosakesed, mis on kaetud grafiitse lämmastikuga dopeeritud

süsinikuga, (ii) erinevad lämmastikku sisaldavad rühmad katalüsaatormaterjali pinnal ja (iii) metalli-lämmastiku koordineeritud tsentrid [13, 70, 103]. Lämmastiksisaldus ja erinevate lämmastikvormide suhteline sisaldus on mõlemad olulised tegurid, mis mõjutavad elektrokatalüütilist aktiivsust [104]. Mõned uuringud on näidanud paremat hapniku redutseerumise aktiivsust kõrge püridiinse ja grafiitse lämmastiku puhul [105, 106]. Käesolevas töös oli Fe-N-GO puhul kõrgeima sisaldusega lämmastikuvormiks püridiinne lämmastik, mis osaleb $2 \times 2e^-$ hapniku redutseerumises, samas Fe-N-Gra korral oli kõrgeima kontsentratsiooniga lämmastiku vormiks Fe-N_x mis võib viia otsese neljaelektronilise hapniku redutseerumiseni [107, 108].

Kuna Fe-N-Gra näitas kõrget aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonil aluselises keskkonnas, siis viidi selle materjaliga läbi ka mõõtmised happelises keskkonnas (joonis 10), et uurida Fe-N-Gra katalüsaatori sobivust PEM kütuseelementide jaoks. Saadud RDE polarisatsioonikõverad (joonis 10) näitasid võrdlemisi head selektiivsust, difusiooni poolt limiteerivaks voolutiheduseks oli $-4,8 \text{ mA cm}^{-2}$ (1900 p min^{-1} juures). Sarnaselt aluselistes tingimustes saadud tulemustele oli arvutatud n -i väärtus happelistes tingimustes Fe-N-Gra puhul natuke üle nelja (joonis 11b, sisemine joonis), mis näitab hapniku täielikku redutseerumist veeks. Tähtis on ka märkida, et neljast suurem n -i väärtus võib tuleneda sellest, et elektrolüüdilahuse voolamine elektroodi karedal pinnal on osaliselt mittelaminaarne.

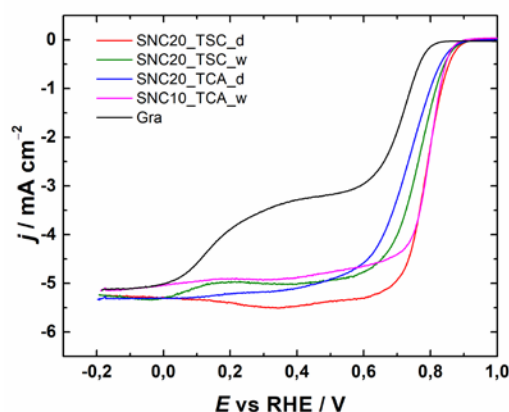


Joonis 10. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) ning K-L sõltuvused (b) ja n väärtused sõltuvalt potentsiaalist (sisemisel joonisel) Fe-N-Gra korral. Mõõtmised on läbi viidud O₂-küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$).

Vastavalt kirjandusele on M-N/C tüüpi katalüsaatorid sõltuvalt erinevatest teguritest (nt elementkoostisest ja poorsusest) näidanud happelises keskkonnas 2×2 , $2+2$ või otsest $4e^-$ reaktsiooniteed. Siiski on väidetud, et Fe-koordineeritud lämmastik on otsese neljaelektronilise hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivtsentriks [109-112]. Lähtuvalt eeltoodud Mössbaueri spektroskoopia tulemustest ei ole kogu Fe-N-Gra materjalis leiduv raud $Fe-N_x$ vormis, mistõttu võivad ka teised hapniku redutseerumise reaktsiooniteed (2×2 , $2+2$) esineda. Kuna K-L analüüs annab vastaval potentsiaalil summaarse elektronide arvu, mis on üle kantud ühe O_2 molekuli kohta, ei saa antud meetodiga välistada teisi reaktsiooniteid. Fe-N-Gra puhul määratud E_{onset} ja $E_{1/2}$ väärtused (määratud 1900 p min^{-1} korral) happelistes tingimustes olid vastavalt 0,89 ja 0,74 V. Need tulemused näitavad, et Fe-N-Gra hapniku elektroredutseerumise aktiivsus happelistes tingimustes on veidi kehvem võrreldes aluselistes tingimustes saadud väärtustega (tabel 3). Põhjus, miks elektrokatalüütiline aktiivsus happelistes tingimustes ei ole nii hea nagu aluselistes tingimustes võib seisneda selles, et materjalis on vähe grafiitset lämmastikuvormi ja Fe-põhinevad aktiivtsentrid võivad osaliselt happelistes tingimustes lahusesse kanduda [113].

3.2.2 S,N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid

Järgnevalt uuriti hapniku redutseerumist S,N-dopeeritud grafeenipõhistel materjalidel RDE meetodil (joonis 11). On näha, et elektrokatalüütiline aktiivsus kõigi S ja N koos-dopeeritud süsinikmaterjalide puhul oli märkimisväärselt parem võrreldes dopeerimata grafeeniga. Kõik hapniku redutseerumise parameetrid, mis on välja toodud tabelis 4, kinnitavad elektrokatalüütilise aktiivsuse tõusu S,N-dopeerimisel.



Joonis 11. RDE polarisatsioonikõverate võrdlus hapniku redutseerumisel dopeerimata ja S,N-dopeeritud materjalidel O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1900\text{ p min}^{-1}$).

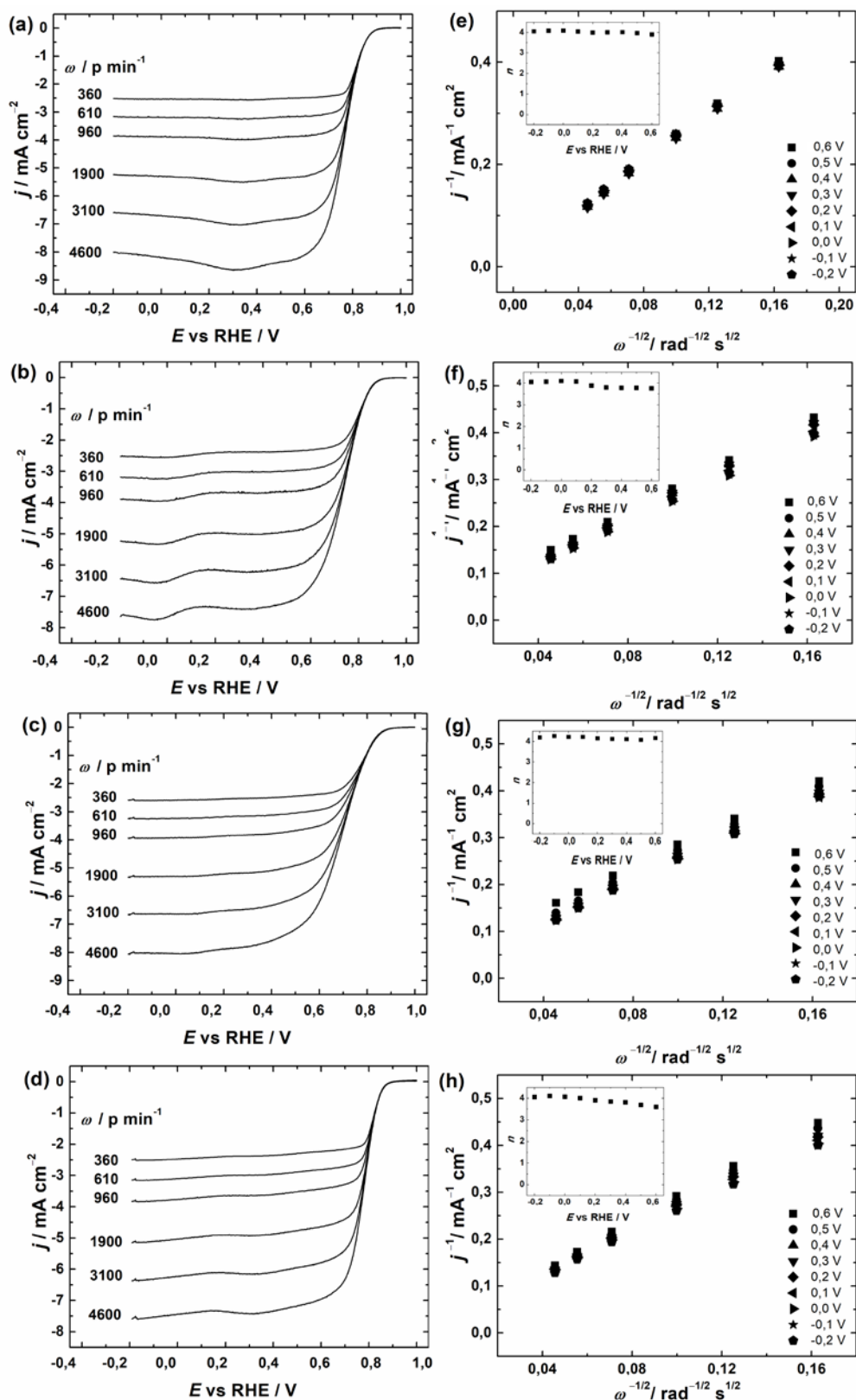
Tabel 4. Hapniku redutseerumise parameetrid dopeerimata grafeeni ja S,N-dopeeritud katalüsaatormaterjalide korral. Tulemused on saadud vastavatest RDE andmetest, mis registreeriti O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses (joonis 11).

Katalüsaator	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	j_a määratud -0,2 V juures (mA cm ⁻²)
Grafeen	0,80	-	-5,11
SNC20_TSC_d	0,89	0,79	-5,23
SNC20_TSC_w	0,88	0,76	-5,22
SNC20_TCA_d	0,88	0,73	-5,33
SNC10_TCA_w	0,87	0,79	-5,16

Kõigi S,N-dopeeritud katalüsaatorite puhul on näha hästi välja kujunenud difusioonlimiteeritud voolutiheduse platood, mis on saadud erinevatel pöörlemiskiirustel (joonis 12a-d). K-L sõltuvused (joonis 12e-h) näitavad samuti, et redutseerumise protsess on limiteeritud vaid massiülekanne poolt, sest K-L sirgete ekstrapoleerimisel läbivad need nullpunkti.

Selleks, et paremini iseloomustada O₂ redutseerumise protsessi, arvutati välja üleminevate elektronide arv kasutades valemit (5). Kuivmeetodil valmistatud katalüsaatormaterjalide n -i väärtus on 4 (joonis 12e,h), mis viitab soovitud neljalelektronilisele redutseerumisele OH⁻ ioonideks ilma vaheühendit HO₂⁻ moodustamata [94]. Huvitaval kombel oli märgmeetodil sünteesitud katalüsaatorite puhul n väärtus natuke alla nelja, kui $E < 0,2$ V ja nelja lähedane kui $E > 0,2$ V vs SCE. See nähtus viitab sellele, et hapniku redutseerumine toimub nii kahe- kui ka neljalelektronilist reaktsiooniteed pidi. Siinkohal on paslik välja tuua, et ka eelnevas töös, kus kasutati kuulveskis jahvatamist ning sama päritolu kommertsiaalset grafeeni, kuid dopeeriti ainult lämmastikuga [30], täheldati dopeeritud grafeeni korral 4-elektronilist redutseerumist ning ka lainealguspotsentsiaalid langevad kokku. Need tulemused viitavad sellele, et kuulveskis jahvatamine on sobiv meetod nii lämmastikuga kui ka väävli ja lämmastikuga dopeerimiseks.

Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism S,N-dopeeritud süsinikmaterjalide puhul ei ole lihtne mitme teguri tõttu, seda mõjutavad nii väävli ja lämmastiku vormid kui ka defektid. Hea elektrokatalüütiline aktiivsus neis materjalides on seotud kahe elemendi, väävli ja lämmastiku vahel tekkiva sünergiaga [41, 114, 115]. Väävli ja süsiniku sarnase elektronegatiivsuse (vastavalt 2,58 ja 2,55) tõttu on laenguülekande S ja C aatomi vahel põhimõtteliselt olematu [41, 116], mistõttu on hapniku redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus mõjutatud peamiselt väävli ja süsiniku välimiste orbitaalide sobimatusest ning positiivselt laetud S aatomeid võib vaadelda kui hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüütilist tsentrit [38, 41].



Joonis 12. (a-d) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad, mis on registreeritud hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel pöörlemiskiirustel ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) ning (e-h) vastavad K-L sõltuvused ja n -i väärtuse sõltuvus potentsiaalst (sisemistel joonistel): (a) SNC20_TSC_d, (b) SNC20_TSC_w, (c) SNC20_TCA_d ja (d) SNC10_TCA_w korral.

Kahe elemendiga dopeerimine viib ka asümmeetrilise spinnini ning laengutiheduseni, mille tulemusena tekib suurem arv aktiivseid süsinikuaatomeid ning seega ka rohkem hapniku elektroredutseerumise jaoks vajalikke aktiivtsentreid [41].

Arvatakse, et sünergeetiline efekt väävli ja süsiniku vahel soodustab molekuli aktiveerimist lämmastiku poolt, samas kui väävel lihtsustab prootoni transporti O_2 redutseerumisprotsessi käigus [117]. Lisaks on leitud, et N,S-dopeeritud grafeenis sisalduvad defektid võivad anda kõrge energiaga äärealasid, mis saavad käituda aktiivtsentritena [41]. Ramani spektroskoopia tulemused näitasid, et dopeerimata grafeen oli juba algselt üsna defektne. See võib olla oluline selleks, et luua palju hapniku redutseerumise aktiivtsentreid dopeerimise käigus.

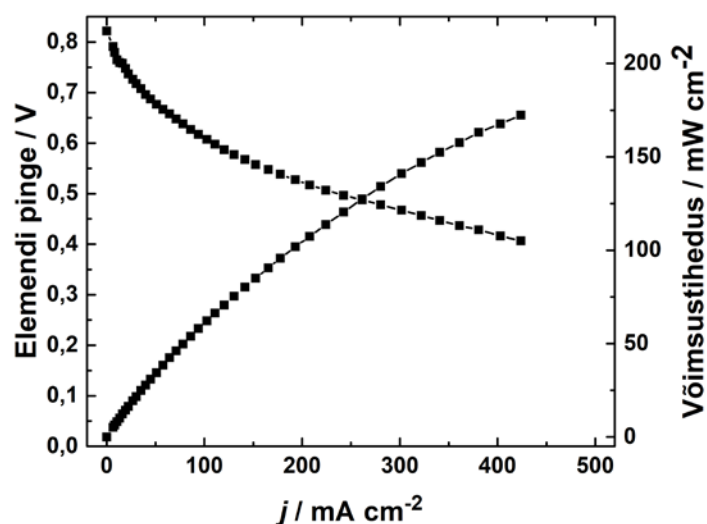
Küllaltki palju on arutletud hapniku redutseerumisreaktsiooni eest vastutavate lämmastikuvormide üle. Antud töös valminud S,N-dopeeritud grafeenipõhistes katalüsaatorites oli kõige suurema sisaldusega lämmastiku vormiks püridiinne lämmastik (tabel 3). Leidub erinevaid arvamusi sellest, missugune lämmastikuvorm võtab kõige rohkem osa hapniku redutseerumisreaktsiooni tõhusamaks muutmisest. On välja pakutud, et püridiinne lämmastik on ühest sellistest aktiivtsentritest [6, 118], kuid seda, kas toimub neljalelektroniline, nelja- ja kaheelektroniline või $2 \times 2e^-$ redutseerumine ei ole teada. Hiljuti on täheldatud, et grafiitne lämmastik viib kaheelektronilisele redutseerumisele ning kõrge püridiinse lämmastiku sisaldusega katalüsaatormaterjal toodab aluselistes tingimustes kõige vähem HO_2^- ühendit viidates sellele, et püridiinne lämmastik vastutab kaheelektronilise edasise redutseerumise eest HO_2^- -st OH^- ioonideks [119]. Samas on Guo jt [120] näidanud, et aktiivseks tsentriks on püridiinset lämmastikku ümbritsevad süsinikuaatomid. Teised tööühmad väidavad, et hapniku redutseerumise aktiivsus tuleneb nii püridiinse kui pürroolse [43, 121, 122] või püridiinse ja grafiitse [123-125] lämmastiku olemasolust.

Pidades silmas, et kõik antud töös uuritud S,N-dopeeritud grafeenipõhised materjalid sisaldavad defekte, väävli ja lämmastikku (millest püridiinne lämmastik on kõrgeima sisaldusega) võib väita, et need on olulised tegurid selleks, et valmistada kõrge aktiivsusega katalüsaatormaterjale hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks.

3.3 Katalüsaatormaterjalide kütuseelemendi testide tulemused

Kuna Fe-N-Gra näitas parimat O_2 redutseerumise elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldes teiste katalüsaatormaterjalidega (RDE meetodil), otsustati seda testida ka reaalses kütuseelemendis. Joonisel 13 on näha PEM kütuseelemendi voolu- ja võimsustiheduse kõveraid, mille puhul oli

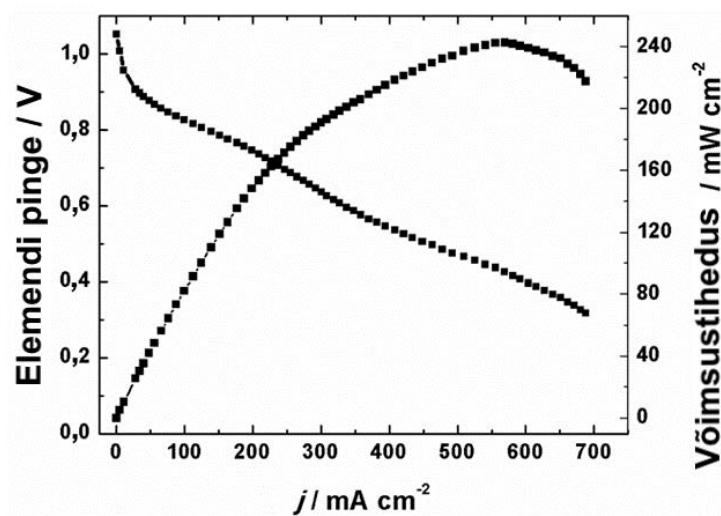
katoodina kasutuses Fe-N-Gra ja anoodina Pt/C. Mõõtmise viidi läbi 80 °C juures ning membraanina kasutati Nafion NRE-211. Saavutatud maksimaalne võimsustihedus (P_{\max}) oli 182 mW cm⁻², mis on pigem madal võrreldes varem kirjanduses avaldatud tulemustega [126], kuid see võib tuleneda sellest, et antud mõõtmise puhul ei olnud elektroodide ja membraani ettevalmistus eelnevalt optimeeritud. Avatud vooluringi pinge (*open circuit voltage*, OCV) oli üsna kõrge (0,82 V) ja kineetilises alas oli materjal aktiivne, kuid väiksematel potentsiaalidel kasvas vool väga aeglaselt optimeerimata katalüsaatori kihi ning kõrge massiülekanne takistuse tõttu. Voolutihedus 0,8 V juures oli umbes 5,9 korda kõrgem (6,5 mA cm⁻²) võrreldes RDE mõõtmistel saadud j_k väärtusega (1,11 mA cm⁻²). Siiski näitavad tulemused, et Fe-N-Gra on lootustandev katalüsaatormaterjal PEM kütuseelemendi katoodina.



Joonis 13. PEM kütuseelemendi polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad. Katoodil oli 4 mg cm⁻² Fe-N-Gra. Temperatuur = 80 °C, 100% RH O₂/H₂, rõhk 1 baari.

AEM kütuseelemendi testimisel saadud voolu- ja võimsustihedused on toodud joonisel 14. Nagu võis oodata ka RDE tulemustest, oli aktiivsus kütuseelemendis aluselistes tingimustes palju parem kui happelistes tingimustes. Voolutihedus 0,8 V juures oli 125 mA cm⁻², RDE mõõtmiste puhul oli j_k väärtus 0,8 V juures 4,14 mA cm⁻². Eriti muljetavaldavad olid tulemused kõrgemal potentsiaalil, kus Fe-N-Gra jõudis väärtuseni 125 mA cm⁻², võrreldes Pt/C katalüsaatoriga, mille puhul on selleks väärtuseks 174 mA cm⁻². Saavutati võimsustihedus P_{\max} = 243 mW cm⁻², mis on hea tulemus võrreldes kirjanduses leiduvate tulemustega (vt tabel 5). Oluline on ära märkida, et võrreldes Fe-N-Gra testimisel saadud tulemustega on saavutatud

veelgi paremaid tulemusi teiste anioonvahetusmembraanide ja ionomeeridega. Võrreldes tulemusi mitteväärismetalli sisaldavate katalüsaatoritega, mis kasutavad sama membraani (HMT-PMBI), on Fe-N-Gra tulemus siiani parim.



Joonis 14. AEM kütuseelemendi polarisatsiooni- ja võimsustiheduse kõverad. Katoodil 2 mg cm^{-2} Fe-N-Gra ja anoodil PtRu/C. Temperatuur = 60 °C, 100% RH O_2/H_2 0,2/0,3 NLPM ja rõhk 200 kPa.

Tabel 5. AEM kütuseelemendi tulemuste võrdlus erinevate mitte-väärismetallkatalüsaatoritega

Katalüsaator	$j_{0,8 \text{ V}}$, mA cm^{-2}	P_{max} , mW cm^{-2}	Kogus katoodil, mg cm^{-2}	Temperatuur, °C	Membraan	Ionomeer	Viide
Fe-N-Gra	125	243	2,0	60	HMT-PMBI	HMT-PMBI	See töö
F,N,S-rGO	0	46	1,5	85	HMT-PMBI	HMT-PMBI	[127]
MH-DCNT	30	250	0,34	85	HMT-PMBI	HMT-PMBI	[128]
Pürolüüsitud KB/FePc	32	186	2,0	60 °C	HMT-PMBI	HMT-PMBI	[129]
Fe-LC-900	10	50	2,0	<i>Pole märgitud</i>	FAA	<i>Pole märgitud</i>	[130]
Fe-N-comp- 0.5	25	160	2,6	60	Tokuyama A201	Tokuyama AS4	[131]
Fe-NMG	100	218	2,625	60	Tokuyama A201	Tokuyama AS4	[132]
Fe/N/C nanotorud	75	485	2,0	60	aQAPS-S ₈	aQAPS-S ₁₄	[133]
MCS	250	1100	1,45	60	aQAPS-S ₈	aQAPS-S ₁₄	[134]
N-C-CoO _x	300	1050	2,4	65	LDPE-BTMA	ETFE	[135]
CF-VC	60	1350	2,4	70	ETFE-BTMA	ETFE	[136]

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti hapniku redutseerumist raua ja lämmastikuga ning väävli ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel. Raua ja lämmastikuga dopeeritud materjalide valmistamiseks kasutati süsinikuallikana grafeenoksiidi või kommersiaalselt kättesaadavat grafeeni, lämmastikuallikana 1,10-fenantroliini ja rauaallikana raud(II)atsetaati. Väävli ja lämmastikuga dopeeritud materjalid sünteesiti kasutades süsinikuallikana kommersiaalselt grafeeni ning lämmastiku- ja väävliallikana tiosemikarbasiidi või tritotsüaanuurhapet. Materjalide dopeerimiseks kasutati erinevaid meetodeid: märg- ja kuivmeetodit. Märgmeetodi puhul (kasutati nii Fe,N kui ka S,N dopeerimisel) dispergeeriti kõik lähteained solvendis, segu kuivatati ning pürolüüsi 800 °C juures N₂ keskkonnas 1 h jooksul. Kuivmeetodi jaoks jahvatati kõik lähteained kuulveskis 2 h kiirusel 400 p min⁻¹ ning pürolüüsi samades tingimustes.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemused näitasid, et kõik sünteesitud materjalid olid hapniku redutseerumisel aktiivsemad kui dopeerimata materjalid. Hapniku redutseerumisreaktsiooni uuringud aluselises keskkonnas Fe-N-Gra puhul näitasid palju suuremat aktiivsust võrreldes Fe-N dopeeritud GO-ga. Nagu selgus erinevate füüsikaliste mõõtmismeetodite tulemustest, siis tuleneb erinevus Fe-N-Gra suuremast eripinnast, mikro-/mesopooride suhtest ja suuremast hulgast Fe-N_x lämmastikuvormist võrreldes Fe-N-GO materjaliga. ⁵⁷Fe Mössbaueri spektroskoopia andmed näitasid, et raua ja lämmastikuga dopeeritud grafeenis oli peaaegu pool rauast aktiivses Fe-N_x vormis. Samas Fe-N-Gra katalüsaatormaterjaliga happelises keskkonnas läbi viidud hapniku redutseerumise mõõtmised ei näidanud võrreldes aluselise keskkonna tulemustega nii suurt elektrokatalüütilist aktiivsust.

S,N-dopeeritud materjalidel puhul näitasid XPS tulemused, et kõik dopeeritud materjalid sisaldasid väävli ja lämmastikku ning suurima sisaldusega lämmastikuvormiks oli püridiinne lämmastik. Samuti on huvitav märkida, et kuivdopeerimise puhul oli üleminevate elektronide arvuks O₂ molekuli kohta 4, seega võib see meetod olla ka S,N-dopeerimiseks sobivam.

Aktiivseimat materjali, Fe-N-Gra, testiti ka prooton- ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendi tingimustes. Sarnaselt RDE meetodil saadud tulemustele, polnud ka prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testi tulemus parim. Samas anioonvahetusmembraaniga saadud tulemused olid väga paljulubavad. Nimelt, maksimaalseks võimsustiheduseks saadi 243 mW cm⁻², mis on küllaltki kõrge võrreldes kirjanduses avaldatud tulemustega.

Oxygen reduction on nitrogen doped and iron or sulphur-containing graphene based materials

Roberta Sibul

Summary

In this work, oxygen reduction reaction was studied on iron and nitrogen or sulphur and nitrogen doped carbon materials. To produce iron and nitrogen doped catalyst materials, graphene oxide or commercial graphene were used as carbon sources, 1,10-phenanthroline as a nitrogen source and iron(II)acetate as iron source. To synthesise S,N doped materials, commercial graphene was used as a carbon source, thiosemicarbazide and thiocyanuric acid were employed as nitrogen and sulphur sources. For the doping procedure both wet and dry methods were used. In case of wet method (for Fe,N and S,N doping) all the materials were dispersed in the solvent, the mixture was dried and thereafter pyrolysed at 800 °C in N₂ atmosphere for 1 h. For the dry synthesis method all the starting materials were ball-milled for 2 h at 400 rpm and pyrolysed in N₂ flow at 800 °C for 1 h.

The rotating disc electrode results showed that all the doped catalyst materials were more active towards the oxygen reduction than undoped materials. The oxygen reduction studies for Fe-N-Gra in alkaline conditions exhibited much higher activity compared to Fe-N-GO. As shown by different physico-chemical methods, this is due to a higher specific surface area, micro/mesoporous nature and larger amount of Fe-N_x moieties in Fe-N-Gra compared to Fe-N-GO. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy presented that almost half of the iron in Fe-N-Gra was in an active Fe-N_x form. Fe-N-Gra in acidic conditions did not show as good electrocatalytic activity as in alkaline media. The XPS analysis of S,N-doped materials showed that all the synthesised catalyst materials contained sulphur and nitrogen and the highest amount of nitrogen form in these catalysts was pyridinic nitrogen. It must also be noted that the number of electrons transferred per O₂ molecule was four in case of the materials which were doped using dry ball-milling. This means that the dry method could be more beneficial for producing sulphur and nitrogen doped catalysts.

Fe-N-Gra as the most active catalyst material was also tested in anion and proton exchange membrane fuel cells. Similarly to the results obtained by RDE, the proton exchange membrane fuel cell test did not give the best results. But the anion exchange membrane fuel cell test the performance was very promising. Namely, the peak power density (P_{\max}) for Fe-N-Gra was 243 mW cm⁻², which is a quite good result compared to the ones published in literature.

Kasutatud kirjandus

- [1] D. Papageorgopoulos, Fuel Cell R&D Overview, in: US Department of Energy Annual Merit Review, Crystal City, Virginia, 2019.
- [2] H. Nazir, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, N. Muthuswamy, M.E.M. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A.M. Kannan, Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (2020) 13777-13788.
- [3] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy Policy*, 36 (2008) 4356-4362.
- [4] I. Staffell, D. Scamman, A.V. Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K.R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ. Sci.*, 12 (2019) 463-491.
- [5] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, New York, 2003.
- [6] A. Sarapuu, E. Kibena-Pöldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 776-804.
- [7] C. Song, J. Zhang, *Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction*, Springer, London, 2008.
- [8] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Electrochemical Oxygen Reduction Reaction: Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, 2014.
- [9] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer, *Chem. Rev.*, 119 (2019) 11945-11979.
- [10] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 3594-3657.
- [11] Y. Nie, L. Li, Z.D. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 2168-2201.
- [12] C. Sealy, The problem with platinum, *Mater. Today*, 11 (2008) 65-68.
- [13] L.M. Dai, Y.H. Xue, L.T. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 4823-4892.
- [14] A. Martin, A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 56 (2014) 13-26.
- [15] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.*, 57 (2012) 1061-1105.
- [16] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Mater. Today*, 17 (2014) 426-432.
- [17] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442 (2006) 282-286.
- [18] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.*, 4 (2009) 217-224.
- [19] M.S. Goh, M. Pumera, Multilayer graphene nanoribbons exhibit larger capacitance than their few-layer and single-layer graphene counterparts, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1375-1377.
- [20] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669.

- [21] S.S. Shams, L.S. Zhang, R.H. Hu, R.Y. Zhang, J. Zhu, Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach, *Mater. Lett.*, 161 (2015) 476-479.
- [22] H.Y. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 287 (1998) 53-56.
- [23] A. Lerf, H.Y. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, (1998) 4477-4482.
- [24] A. Iwan, M. Malinowski, G. Pasciak, Polymer fuel cell components modified by graphene: Electrodes, electrolytes and bipolar plates, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 49 (2015) 954-967.
- [25] J.B. Hou, Y.Y. Shao, M.W. Ellis, R.B. Moore, B.L. Yi, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 15384-15402.
- [26] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1527-1537.
- [27] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, *Catalysts*, 6 (2016) 108.
- [28] S. Ratso, N.R. Sahraie, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, P. Paiste, Q. Jia, J. Leis, S. Mukerjee, F. Jaouen, K. Tammeveski, Synthesis of highly-active Fe–N–C catalysts for PEMFC with carbide-derived carbons, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 14663-14674.
- [29] J.I. Ozaki, S.I. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi, A. Oya, Enhancement of oxygen reduction activity by carbonization of furan resin in the presence of phthalocyanines, *Carbon*, 44 (2006) 1324-1326.
- [30] R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, S. Ratso, M. Kook, M. Käärik, M. Merisalu, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Nitrogen-doped carbon-based electrocatalysts synthesised by ball-milling, *Electrochem. Commun.*, 93 (2018) 39-43.
- [31] S. Ratso, M.T. Sougrati, M. Käärik, M. Merisalu, M. Rähn, V. Kisand, A. Kikas, P. Paiste, J. Leis, V. Sammelselg, F. Jaouen, K. Tammeveski, Effect of Ball-Milling on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon Catalysts in Acid Media, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2 (2019) 7952-7962.
- [32] D.H. Deng, X.L. Pan, L.A. Yu, Y. Cui, Y.P. Jiang, J. Qi, W.X. Li, Q.A. Fu, X.C. Ma, Q.K. Xue, G.Q. Sun, X.H. Bao, Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 1188-1193.
- [33] M.M. Liu, R.Z. Zhang, W. Chen, Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 5117-5160.
- [34] A.A. Gewirth, J.A. Varnell, A.M. DiAscro, Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems, *Chem. Rev.*, 118 (2018) 2313-2339.
- [35] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem.*, 123 (2011) 7270-7273.
- [36] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 3257-3261.
- [37] K.N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1212-1249.
- [38] Z. Yang, Z. Yao, G.F. Li, G.Y. Fang, H.G. Nie, Z. Liu, X.M. Zhou, X. Chen, S.M. Huang, Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction, *ACS Nano*, 6 (2012) 205-211.
- [39] I.Y. Jeon, S. Zhang, L.P. Zhang, H.J. Choi, J.M. Seo, Z.H. Xia, L.M. Dai, J.B. Baek, Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect, *Adv. Mater.*, 25 (2013) 6138-6145.

- [40] S. Inamdar, H.S. Choi, P. Wang, M.Y. Song, J.S. Yu, Sulfur-containing carbon by flame synthesis as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.*, 30 (2013) 9-12.
- [41] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction with Synergistically Enhanced Performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11496-11500.
- [42] S.Y. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y.H. Xue, D.S. Yu, L.M. Dai, Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 11756-11760.
- [43] S.Y. Wang, L.P. Zhang, Z.H. Xia, A. Roy, D.W. Chang, J.B. Baek, L.M. Dai, BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 4209-4212.
- [44] X. Wang, J. Wang, D.L. Wang, S.O. Dou, Z.L. Ma, J.H. Wu, L. Tao, A.L. Shen, C.B. Ouyang, Q.H. Liu, S.Y. Wang, One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 4839-4842.
- [45] J.L. Zhu, C.Y. He, Y.Y. Li, S. Kang, P.K. Shen, One-step synthesis of boron and nitrogen-dual-self-doped graphene sheets as non-metal catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 14700-14705.
- [46] V. Mazánek, S. Matějková, D. Sedmidubský, M. Pumera, Z. Sofer, One-Step Synthesis of B/N Co-doped Graphene as Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Synergistic Effect of Impurities, *Chem. Eur. J.*, 24 (2018) 928-936.
- [47] T. Oh, K. Kim, J. Kim, Controllable active sites and facile synthesis of cobalt nanoparticle embedded in nitrogen and sulfur co-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions, *J. Energy Chem.*, 38 (2019) 60-67.
- [48] K. Parvez, S.B. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X.L. Feng, K. Mullen, Nitrogen-Doped Graphene and Its Iron-Based Composite As Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Nano*, 6 (2012) 9541-9550.
- [49] T. Sharifi, G. Hu, X.E. Jia, T. Wagberg, Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 6 (2012) 8904-8912.
- [50] E. Haque, S. Sarkar, M. Hassan, M.S. Hossain, A.I. Minett, S.X. Dou, V.G. Gomes, Tuning graphene for energy and environmental applications: Oxygen reduction reaction and greenhouse gas mitigation, *J. Power Sources*, 328 (2016) 472-481.
- [51] T. Xing, Y. Zheng, L.H. Li, B.C.C. Cowie, D. Gunzelmann, S.Z. Qiao, S.M. Huang, Y. Chen, Observation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Multilayer Graphene, *ACS Nano*, 8 (2014) 6856-6862.
- [52] J.Y. Chen, X. Wang, X.Q. Cui, G.M. Yang, W.T. Zheng, Amorphous carbon enriched with pyridinic nitrogen as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 557-559.
- [53] G. Jo, J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, Boron and phosphorous-doped graphene as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *RSC Adv.*, 5 (2015) 53637-53643.
- [54] C.Z. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y.L. Hou, Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Multifunctional Applications for Oxygen Reduction Reaction and Lithium Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 25 (2013) 4932-4937.

- [55] C.H. You, S.J. Liao, H.L. Li, S.Y. Hou, H.L. Peng, X.Y. Zeng, F.F. Liu, R.P. Zheng, Z.Y. Fu, Y.W. Li, Uniform nitrogen and sulfur co-doped carbon nanospheres as catalysts for the oxygen reduction reaction, *Carbon*, 69 (2014) 294-301.
- [56] J.J. Li, Y.M. Zhang, X.H. Zhang, J.Z. Huang, J.C. Han, Z.H. Zhang, X.J. Han, P. Xu, B. Song, S. N Dual-Doped Graphene-like Carbon Nanosheets as Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 398-405.
- [57] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H.G. Zhang, H.L. Wang, L.M. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy*, 29 (2016) 83-110.
- [58] H. Tan, J. Tang, J. Kim, Y.V. Kaneti, Y.-M. Kang, Y. Sugahara, Y. Yamauchi, Rational design and construction of nanoporous iron- and nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 1380-1393.
- [59] Y.Y. Shao, J.P. Dodelet, G. Wu, P. Zelenay, PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges, *Adv. Mater.*, 31 (2019) 1807615.
- [60] J. Sanetuntikul, C. Chuaicham, Y.W. Choi, S. Shanmugam, Investigation of hollow nitrogen-doped carbon spheres as non-precious Fe-N₄ based oxygen reduction catalysts, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 15473-15481.
- [61] C. Lo Vecchio, A.S. Arico, G. Monforte, V. Baglio, EDTA-derived Co-N-C and Fe-N-C electro-catalysts for the oxygen reduction reaction in acid environment, *Renewable Energy*, 120 (2018) 342-349.
- [62] K.F. Ping, A. Braschinsky, M. Alam, R. Bhadoria, V. Mikli, A. Mere, J. Aruväli, P. Paiste, S. Vlassov, M. Kook, M. Rähn, V. Sammelselg, K. Tammeveski, N. Kongi, P. Starkov, Fused Hybrid Linkers for Metal-Organic Framework-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalysts, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 152-157.
- [63] J. Li, Q. Jia, S. Mukerjee, M.-T. Sougrati, G. Drazic, A. Zitolo, F. Jaouen, The Challenge of Achieving a High Density of Fe-Based Active Sites in a Highly Graphitic Carbon Matrix, *Catalysts*, 9 (2019) 144.
- [64] K. Artyushkova, I. Matanovic, B. Halevi, P. Atanassov, Oxygen Binding to Active Sites of Fe-N-C ORR Electrocatalysts Observed by Ambient-Pressure XPS, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 2836-2843.
- [65] Q.Y. Jia, N. Ramaswamy, U. Tylus, K. Strickland, J.K. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, J. Anibal, C. Gumeci, S.C. Barton, M.T. Sougrati, F. Jaouen, B. Halevi, S. Mukerjee, Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron-nitrogen-carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, *Nano Energy*, 29 (2016) 65-82.
- [66] J.H. Zagal, M.T.M. Koper, Reactivity Descriptors for the Activity of Molecular MN₄ Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 14510-14521.
- [67] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Science*, 324 (2009) 71-74.
- [68] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, U.I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J.R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E.A. Ustinov, Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1623-1639.
- [69] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials, *Nat. Mater.*, 14 (2015) 937-942.
- [70] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7343.

- [71] D.H. Deng, L. Yu, X.Q. Chen, G.X. Wang, L. Jin, X.L. Pan, J. Deng, G.Q. Sun, X.H. Bao, Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 371-375.
- [72] Y. Hu, J.O. Jensen, W. Zhang, L.N. Cleemann, W. Xing, N.J. Bjerrum, Q.F. Li, Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 3675-3679.
- [73] W.X. Yang, X.J. Liu, X.Y. Yue, J.B. Jia, S.J. Guo, Bamboo-like Carbon Nanotube/Fe₃C Nanoparticle Hybrids and Their Highly Efficient Catalysis for Oxygen Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 1436-1439.
- [74] W.-J. Jiang, L. Gu, L. Li, Y. Zhang, X. Zhanf, L.-J. Zhang, J.-Q. Wang, J.-S. Hu, Z. Wei, L.-J. Wan, Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N_x, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 3570–3578.
- [75] J.H. Kim, Y.J. Sa, H.Y. Jeona, S.H. Joo, Roles of Fe–N_x and Fe–Fe₃C@C Species in Fe–N/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 9567–9575.
- [76] H. Peng, X. Xie, K. Sun, M. Zhang, R. Zhao, G. Ma, Z. Lei, Urea-assisted synthesis of a Fe nanoparticle modified N-doped three-dimensional porous carbon framework for a highly efficient oxygen reduction reaction, *New J. Chem.*, 17 (2020) 6932-6939.
- [77] Y. Li, J. Yang, J.P. Huang, Y.Z. Zhou, K. Xu, N. Zhao, X.N. Cheng, Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 122 (2017) 237-246.
- [78] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
- [79] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [80] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 287-297.
- [81] S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast Nafion film, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1455-1462.
- [82] D.R. Lide, *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [83] R. Jäger, P.E. Kasatkin, E. Härk, P. Teppor, T. Romann, R. Härmas, I. Tallo, U. Mäeorg, U. Joost, P. Paiste, K. Kirsimäe, E. Lust, The effect of N precursors in Fe-N/C type catalysts based on activated silicon carbide derived carbon for oxygen reduction activity at various pH values, *J. Electroanal. Chem.*, 823 (2018) 593-600.
- [84] M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, Thermogravimetry/Mass Spectrometry Investigations on the Formation of Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells on the Basis of Heat-Treated Iron Phenanthroline Complexes, *Fuel Cells From Fundamentals to Systems*, 2 (2003) 137-142.
- [85] H. Dong, X.W. Liu, T. Xu, Q.Y. Wang, X.H. Chen, S.N. Chen, H.L. Zhang, P. Liang, X. Huang, X.Y. Zhang, Hydrogen peroxide generation in microbial fuel cells using graphene-based air-cathodes, *Bioresour. Technol.*, 247 (2018) 684-689.
- [86] M.A. Molina-García, N.V. Rees, "Metal-free" electrocatalysis: Quaternary-doped graphene and the alkaline oxygen reduction reaction, *Appl. Catal., A*, 553 (2018) 107-116.
- [87] E.S.F. Cardoso, G.V. Fortunato, I. Palm, E. Kibena-Pöldsepp, A.S. Greco, J.L.R. Júnior, A. Kikas, V. Kisand, M. Merisalu, V. Sammelselg, K. Tammeveski, G. Maia, Effects of N and O groups for oxygen reduction reaction on one- and two-dimensional carbonaceous materials, *Electrochim. Acta*, 344 (2020) 136052.
- [88] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095-14107.

- [89] F. Charretre, S. Ruggeri, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Increasing the activity of Fe/N/C catalysts in PEM fuel cell cathodes using carbon blacks with a high-disordered carbon content, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6881-6889.
- [90] M.T. Sougrati, V. Goellner, A.K. Schuppert, L. Stievano, F. Jaouen, Probing active sites in iron-based catalysts for oxygen electro-reduction: A temperature-dependent Fe-57 Mössbauer spectroscopy study, *Catal. Today*, 262 (2016) 110-120.
- [91] T. Mineva, I. Matanovic, P. Atanassov, M.-T. Sougrati, L. Stievano, M. Clémancey, A. Kochem, J.-M. Latour, F. Jaouen, Understanding Active Sites in Pyrolyzed Fe–N–C Catalysts for Fuel Cell Cathodes by Bridging Density Functional Theory Calculations and 57Fe Mössbauer Spectroscopy, *ACS Catal.*, 9 (2019) 9359-9371.
- [92] S. Wagner, H. Auerbach, C.E. Tait, I. Martinaiou, S.C.N. Kumar, C. Kübel, I. Sergeev, H.C. Wille, J. Behrends, J.A. Wolny, V. Schünemann, U.I. Kramm, Elucidating the Structural Composition of a Fe-N-C Catalyst by Nuclear-and Electron-Resonance Techniques, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019) 10486-10492.
- [93] X.R. Zhang, Y.Q. Wang, Y.H. Du, M. Qing, F. Yu, Z.Q. Tian, P.K. Shen, Highly active N,S co-doped hierarchical porous carbon nanospheres from green and template-free method for super capacitors and oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 318 (2019) 272-280.
- [94] D.W. Wang, D.S. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 576-591.
- [95] K. Tammeveski, E. Kibena-Pöldsepp, Electrocatalysis of oxygen reduction on pristine and heteroatom-doped graphene materials, in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 2018.
- [96] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 375 (2018) 233-243.
- [97] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nat. Commun.*, 2 (2011) 416.
- [98] C.H. Choi, H.-K. Lim, M.W. Chung, G. Chon, N.R. Sahraie, A. Altin, M.-T. Sougrati, L. Stievano, H.S. Oh, E.S. Park, F. Luo, P. Strasser, G. Dražić, K.J.J. Mayrhofer, H. Kim, F. Jaouen, The Achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium, *Energy Environ. Sci.*, 11 (2018) 3176-3182.
- [99] S. Ratso, I. Kruusenberg, U. Joost, R. Saar, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene/multi-walled carbon nanotube catalysts in alkaline media, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (2016) 22510-22519.
- [100] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science*, 323 (2009) 760-764.
- [101] R.L. Liu, D.Q. Wu, X.L. Feng, K. Mullen, Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 2565-2569.
- [102] J. Shui, C. Chen, L. Grabstanowicz, D. Zhao, D.-J. Liu, Highly efficient nonprecious metal catalyst prepared with metal–organic framework in a continuous carbon nanofibrous network, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 112 (2015) 10629-10634.
- [103] N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, S. Mukerjee, Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Nonprecious Electrocatalysts: Linking Surface Science to Coordination Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 15443-15449.
- [104] J.J. Wu, D. Zhang, Y. Wang, B.R. Hou, Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 227 (2013) 185-190.

- [105] Z.-J. Lu, S.-J. Bao, Y.-T. Gou, C.-J. Cai, C.-C. Ji, M.-W. Xu, J. Song, R. Wang, Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *RSC Adv.*, 3 (2013) 3990-3995.
- [106] G. Liu, X. Li, J.-W. Lee, B.N. Popov, A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 207-217.
- [107] Y. Chen, I. Matanovic, E. Weiler, P. Atanassov, K. Artyushkova, Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Transition Metal–Nitrogen–Carbon Catalysts: Establishing the Role of Nitrogen-containing Active Sites, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2018) 5948-5953.
- [108] I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges, *Curr. Opin. Electrochem.*, 9 (2018) 137-144.
- [109] K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 25917-25928.
- [110] S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, J. Aruväli, S. Vlassov, V. Kisand, J. Leis, A.M. Kannan, K. Tammeveski, High performance catalysts based on Fe/N co-doped carbide-derived carbon and carbon nanotube composites for oxygen reduction reaction in acid media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 12636-12648.
- [111] V. Goellner, V. Armel, A. Zitolo, E. Fonda, F. Jaouen, Degradation by Hydrogen Peroxide of Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts for Oxygen Reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) H403-H414.
- [112] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt, *Science*, 332 (2011) 443-447.
- [113] C.H. Choi, C. Baldizzone, G. Polymeros, E. Pizzutilo, O. Kasian, A.K. Schuppert, N.R. Sahraie, M.-T. Sougrati, K.J.J. Mayrhofer, F. Jaouen, Minimizing Operando Demetallation of Fe-N-C Electrocatalysts in Acidic Medium, *ACS Catal.*, 6 (2016) 3136-3146.
- [114] J.J. Shi, X.J. Zhou, P. Xu, J.L. Qiao, Z.W. Chen, Y.Y. Liu, Nitrogen and Sulfur Co-doped Mesoporous Carbon Materials as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta*, 145 (2014) 259-269.
- [115] K. Gao, B. Wang, L. Tao, B.V. Cunnig, Z.P. Zhang, S.Y. Wang, R.S. Ruoff, L.T. Qu, Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping, *Adv. Mater.*, 31 (2019) 1805121.
- [116] S. Glenis, A.J. Nelson, M.M. Labes, Sulfur doped graphite prepared via arc discharge of carbon rods in the presence of thiophenes, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999) 4464-4466.
- [117] S.A. Wohlgemuth, R.J. White, M.G. Willinger, M.M. Titirici, M. Antonietti, A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction, *Green Chem.*, 14 (2012) 1515-1523.
- [118] S.K. Singh, K. Takeyasu, J. Nakamura, Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials, *Adv. Mater.*, 31 (2019) 1804297.
- [119] S. Kabir, K. Artyushkova, A. Serov, P. Atanassov, Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 11623-11632.
- [120] D.H. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 351 (2016) 361-365.
- [121] P.H. Matter, E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, Oxygen reduction reaction activity and surface properties of nanostructured nitrogen-containing carbon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 264 (2007) 73-81.

- [122] R.A. Sidik, A.B. Anderson, N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: Experiment and theory, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 1787-1793.
- [123] B. Zheng, J. Wang, F.B. Wang, X.H. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.*, 28 (2013) 24-26.
- [124] T.C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann, Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 338-341.
- [125] W. Xia, J. Masa, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Highly active metal-free nitrogen-containing carbon catalysts for oxygen reduction synthesized by thermal treatment of polypyridine-carbon black mixtures, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 593-596.
- [126] X.G. Fu, P. Zamani, J.Y. Choi, F.M. Hassan, G.P. Jiang, D.C. Higgins, Y.N. Zhang, M.A. Hoque, Z.W. Chen, In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater.*, 29 (2017).
- [127] C. Van Pham, M. Klingele, B. Britton, K.R. Vuyyuru, T. Unmuessig, S. Holdcroft, A. Fischer, S. Thiele, Tridoped Reduced Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Demonstrated in Acidic and Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Adv. Sustain. Syst.*, 1 (2017) 1600038.
- [128] C.V. Pham, B. Britton, T. Böhm, S. Holdcroft, S. Thiele, Doped, Defect-Enriched Carbon Nanotubes as an Efficient Oxygen Reduction Catalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (2018) 1800184.
- [129] R. Praats, M. Käärik, A. Kikas, V. Kisand, J. Aruväli, P. Paiste, M. Merisalu, J. Leis, V. Sammelselg, J.H. Zagal, S. Holdcroft, N. Nakashima, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction reaction on iron phthalocyanine-modified carbide-derived carbon/carbon nanotube composite electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 334 (2020).
- [130] R. Soni, S.N. Bhange, S. Kurungot, A 3-D nanoribbon-like Pt-free oxygen reduction reaction electrocatalyst derived from waste leather for anion exchange membrane fuel cells and zinc-air batteries, *Nanoscale*, 11 (2019) 7893-7902.
- [131] S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, Iron and Nitrogen Co-doped Carbide-Derived Carbon and Carbon Nanotube Composite Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ChemElectroChem*, 5 (2018) 1827-1836.
- [132] M.M. Hbssen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov, Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, 375 (2018) 214-221.
- [133] H. Ren, Y. Wang, Y. Yang, X. Tang, Y. Peng, H. Peng, L. Xiao, J. Lu, H.D. Abruña, L. Zhuang, Fe/N/C Nanotubes with Atomic Fe Sites: A Highly Active Cathode Catalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ACS Catal.*, 7 (2017) 6485-6492.
- [134] Y. Wang, Y. Yang, S. Jia, X. Wang, K. Lyu, Y. Peng, H. Zheng, X. Wei, H. Ren, L. Xiao, J. Wang, D.A. Muller, H.D. Abruña, B.J. Hwang, J. Lu, L. Zhuang, Synergistic Mn-Co catalyst outperforms Pt on high-rate oxygen reduction for alkaline polymer electrolyte fuel cells, *Nat. Commun.*, 10 (2019) 1506.
- [135] X. Peng, T.J. Omasta, E. Magliocca, L.Q. Wang, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, Nitrogen-doped Carbon-CoO_x Nanohybrids: A Precious Metal Free Cathode that Exceeds 1.0 W cm⁻² Peak Power and 100 h Life in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019) 1046-1051.
- [136] X. Peng, V. Kashyap, B. Ng, S. Kurungot, L. Wang, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Catalysts*, 9 (2019) 264.

Tänuavaldus

Täna oma juhendajaid Elo Kibena-Pöldseppa ja Kaido Tammeveskit oskusliku juhendamise eest. Samuti täna Maido Merisalu, Mati Kooki, Arvo Kikast, Aleksei Treštšalovit, Maike Käärikut, Päärn Paistet, Jaan Aruvälja, Jaan Leisi, Väino Sammelselga ja Moulay Tahar Sougrati antud töös kasutatud katalüsaatormaterjalide karakteriseerimiseks vajalike mõõtmiste läbi viimise eest, Sander Ratsot prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi testide läbi viimise eest ning Steven Holdcrofti anioonvahetusmembraani eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Roberta Sibul,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud rauda või väävlit sisaldavatel grafeenipõhistel materjalidel“,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski ja Elo Kibena-Põldsepp

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Roberta Sibul

26.05.2020